

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.

(сведения из различной литературы)

2009 г.

А. М. Гинберг; А. Ф. Иванова; Л. Л. Кравченко. «Гальванотехника»,

Химическое восстановление металлов является автокаталитическим процессом осаждения компактных металлических покрытий на поверхности изделия путем взаимодействия находящихся в растворе ионов металла и восстановителя, являющегося донором электронов. Распространению процесса химического восстановления металлов способствуют три его особенности. Во-первых, преимущества перед хорошо известным процессом электроосаждения металлов в случае изделий сложной конфигурации, требующих равномерных по толщине покрытий. Во - вторых, ускоренное развитие электронной промышленности и связанное с этим значительное расширение областей применения химических покрытий. В - третьих, большие возможности, открывающиеся при металлизации диэлектриков и полупроводников с целью модифицирования поверхности изделий в отношении электрических, магнитных, механических и других их свойств. Кроме того, с помощью процессов химического восстановления можно осуществлять соосаждение с металлом неметаллических компонентов, например фосфора или бора, при использовании гипофосфита или борсодержащих восстановителей.

Метод химического восстановления по своему механизму существенно отличается от иммерсионного метода покрытия, который не требует присутствия восстановителя в растворе и при котором электроны на восстановление поступают от металла основы, поскольку последний является более электроотрицательным, чем металл покрытия. Иммерсионное осаждение прекращается, как только основа полностью покрывается осаждающимся металлом. Метод химического восстановления не имеет предела (во всяком случае, теоретического) в отношении толщины образующегося осадка.

К настоящему времени метод химического восстановления используют при осаждении никеля, кобальта, железа, палладия, платины, меди, золота, серебра, родия, рутения и некоторых сплавов на основе этих металлов. Легирующими компонентами этих сплавов являются как каталитически активные металлы, так и металлы, в индивидуальном состоянии неактивные, например, вольфрам, молибден, марганец.

В качестве восстановителей обычно используют гипофосфит, борогидрид, боразотсодержащие соединения, формальдегид и гидразин (табл. 9.1). Особое значение имеет универсальность действия восстановителя, т. е. возможность осаждать с его помощью различные металлы. Наиболее универсальными восстановителями являются борсодержащие соединения (табл. 9.2).

Таблица 9.2. Наиболее распространенные восстановители для нанесения химических покрытий.

Формула	Название	Сокращенное название	Молекулярная масса	Окислительно - восстановительный потенциал в щелочной среде.
NaH_2PO_4	Гипофосфит натрия	ГПФ	88,09	- 1,57
NaBH_4	Борогидрид натрия	БГ	37,84	- 1,24
$(\text{CH}_3)_2\text{HN} \times \text{BH}_3$	Диметиламин-боран	ДМАБ	58,92	-

$(C_2H_5)_2HN \times BH_3$	Диэтиламин-боран	ДЭАБ	86,98	-
HCHO	Формальдегид	-	30,03	- 1,11
N ₂ H ₄	Гидразин	-	32,05	- 1,16
N ₂ H ₄ × BH ₂	Гидразин-боран	ГБ	45,85	-

В состав растворов, используемых в промышленности, кроме ионов осаждаемых металлов и восстановителя, входит ряд веществ специального назначения. К ним относятся лиганды, буферные добавки, стабилизаторы и ускорители.

Таблица 9.2. Использование восстановителей для нанесения химических покрытий различной природы.

Элемент	ГПФ	ВГ	ДМАБ	ДЭАБ	HCHO	N ₂ H ₄	ГВ
Никель	Ni - P	Ni - B	Ni - B ^{*1}	Ni - B ^{*1}	-	Ni	Ni-B
Кобальт	Co - p	Co - B	Co - B ^{*1*2}	Co - B	-	-	-
Железо	Fe - P ^{*3}	Fe - B	Fe - B	-	-	-	-
Палладий	Pd - P	-	Pd - B ^{*4}	-	-	Pd	-
Платина	-	Pt	-	-	-	Pt	-
Медь	Cu	Cu - B	Cu - B ^{*1}	-	Cu	-	-
Золото	Au ^{*3}	Au	Au	-	-	-	-
Серебро	-	-	Ag	-	-	-	Ag
Родий	-	-	-	-	-	Rh	-
Рутений	-	-	-	-	-	Ru	-

^{*1} Массовая доля бора в сплаве может быть <0,1 %. ^{*2} Возможно использование кислотных растворов. ^{*3} Надежные данные отсутствуют. ^{*4} Восстановитель: триметиламин - боран.

В качестве лигандов, представляющих собой комплексообразующие агенты, влияющие на активность (концентрацию) свободных ионов восстанавливаемого металла, и, в частности, предотвращающих выпадение из растворов гидроксидов металлов, используются карбоновые и дикарбоновые кислоты (пропионовая, малоновая и глутаровая), оксикарбоновые кислоты (гликолевая, молочная и лимонная), аминокислоты (аминоуксусная - гликокол, аспарагиновая и этилендиаминтетрауксусная), аммиак, амины (этилендиамин), пирофосфат. В качестве буферов - веществ, поддерживающих постоянство концентрации водородных ионов, обычно возрастающей в ходе осаждения покрытий, - применяют ацетаты, оксиацетаты, цитраты, соли янтарной и молочной кислот и другие вещества. Нередко лиганды одновременно выполняют функции буферных соединений, и наоборот (например, гликолевая кислота).

Учитывая исходную нестабильность раствора, допускающего гомогенное восстановление металла в виде порошка, в раствор вводят специальные вещества, получившие название стабилизаторов. Эти вещества устраняют или задерживают во времени разложение раствора и этим самым приводят к снижению непроизводительного расхода основных компонентов раствора и сохранению высокого качества покрытий. Наиболее часто используемыми стабилизаторами являются вещества как органической, так и неорганической природы. К ним относятся, прежде всего, катионы тяжелых металлов (Pb²⁺ Sn²⁺), органические и неорганические соединения S, Se, Te Tl (2 - меркаптобензотиазол, тиокарбамид, TlNO₃), органические алифатические и ненасыщенные кислоты (олеиновая и малеиновая), кислородсодержащие соединения

(MoO_3 , H_2O_2). Сопоставление свойств стабилизирующих добавок позволяет объединить их в группу каталитических ядов для реакций со всеми указанными восстановителями.

Учитывая одновременность действия стабилизаторов на основную реакцию восстановления металла в виде покрытия и на «паразитное» выделяющиеся в объеме частицы, выбор природы стабилизатора и его концентрации определяется выбором самого процесса. Нарушение этой закономерности может привести к полному торможению основной реакции. Чаще всего нестабильность раствора проявляется у быстро работающих ванн и связана с локальными нарушениями их состава и соответственно с образованием частиц оксидов и гидрооксидов металлов, а также с загрязнением раствора из окружающей воздушной среды.

Естественно, что любого рода стабилизация раствора должна приводить к некоторому снижению скорости осаждения и на подлежащей покрытию поверхности. В качестве веществ, компенсирующих это влияние, рекомендованы соединения, выполняющие роль «ускорителей – экзальтантов». Такими соединениями являются растворимые фториды, алифатические дикарбоновые кислоты с короткой цепью (янтарная кислота) и др. Наносить покрытия химическим методом можно лишь на поверхности каталитически активных металлов и материалов. Ими являются, в частности, никель, кобальт, сталь, родий и палладий. Придание каталитической активности может осуществляться также путем вытеснения этих металлов из растворов, если основа представляет электрохимически более активный металл, например железо, алюминий, бериллий, титан (иммерсионный способ), или нанесением каталитически активных, в основном палладиевых, слоев на поверхность пластмасс, а также свинца, кадмия, висмута, мышьяка, молибдена, олова, вольфрама, цинка (способ активации). Иммерсионный способ, однако, не всегда приводит к хорошим результатам, поскольку при вытеснении возникает рыхлая отслаивающаяся пленка. Поэтому, например, химическую металлизацию алюминия и магния чаще всего осуществляют после их предварительной цинкатной обработки, широко принятой в гальваностегии.

Описанные способы инициирования процесса, в частности применительно к таким металлам, как медь, серебро, золото и хром, могут быть заменены кратковременным включением изделия в качестве катода в цепь постоянного тока или контактированием его с более электроотрицательным металлом, например алюминием (метод внутреннего электролиза). Следует отметить, что способность меди к инициированию процесса существенно зависит от природы восстановителя: в борогидридных растворах в отличие от гипофосфитных систем этот процесс начинается самопроизвольно. Перед нанесением химических покрытий на сплавы, содержащие свинец, кадмий, висмут и олово, часто рекомендуется предварительно наносить на них медь или никель путем электролиза. Коррозионностойкую сталь для улучшения адгезии перед химическим никелированием покрывают слоем никеля из хлоридного электролита.

9.2. Механизм процессов химического восстановления металлов.

Достаточно длительный опыт исследования механизма действия различных восстановителей (ГПФ, БГ, ДМАБ, ДЭАБ, HCHO и N_2H_4) позволяет в настоящее время представить его в обобщенном виде,

учитывающем каталитические, автокаталитические и электрохимические факторы. Основанием для создания такого механизма послужили следующие экспериментально установленные закономерности, общие для процессов химического восстановления различной природы:

- 1) реакции химического осаждения покрытий протекают только на поверхности металлов, являющихся хорошими катализаторами реакций гидрогенизации и дегидрогенизации, а стабилизаторы растворов химического восстановления обычно относятся к классу каталитических ядов;
- 2) в ходе почти всех процессов химического восстановления выделяется водород, количество которого не является постоянным по отношению к количеству образовавшегося осадка различной природы;
- 3) анодное окисление восстановителя приводит к его дегидрогенизации, причем водород представляет собой промежуточный продукт, часто способный к дальнейшему окислению;
- 4) скорость химического восстановления всегда, за исключением борсодержащих систем, характеризующихся специфическими особенностями гидролиза восстановителя, увеличивается с повышением pH раствора.

Обобщенная схема, основанная на возможности представления процесса химического восстановления металлов как суммы независимо протекающих реакций анодного окисления восстановителя и катодного восстановления металла и водорода, представлена в табл. 9.3. Первой стадией процесса [реакция (9.1)] является каталитическая реакция дегидрогенизации восстановителя — отщепление от фосфора, бора, углерода или азота атома (атомов) активного водорода. Число последних у ГПФ и НСНО равно одному, у N_2H_4 — двум, у ДМАБ и ДЭАБ — трем и у БГ — четырем. Для ДМАБ и ДЭАБ предполагается несколько иной механизм протекания начальной стадии, связанный не с отрывом водорода от бора, а с диссоциацией молекулы $R_2HN \times BH_3$, в адсорбированном состоянии на диалкиламин и борин, облегчаемой каталитической поверхностью.

Таблица 9.3. Обобщенная схема реакций процесса химического восстановления металлов.

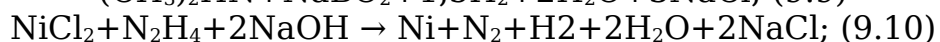
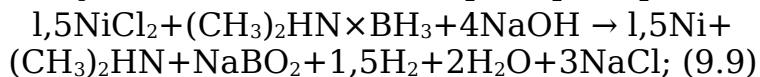
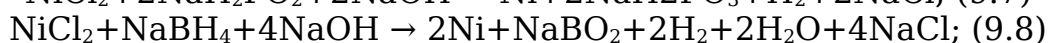
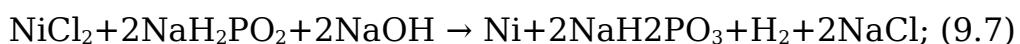
Процесс	Уравнение реакции
<i>Анодные реакции</i>	
Дегидрогенизация	$RH^* \rightarrow Radc + Надс$ (9.1)
Окисление	$Radc + H^+ \rightarrow ROH + e$ (9.2)
Рекомбинация	$Надс + Надс \rightarrow H_2 \uparrow$ (9.3)
Окисление водорода в щелочной среде	$Надс + OH^- \rightarrow H_2O + e$ (9.4)
Окисление водорода в кислой среде	$Надс \rightarrow H^+ + e$ (9.4a)
<i>Катодные реакции</i>	
Восстановление металла	$M^{n+} + ne \rightarrow M \downarrow$ (9.5)
Восстановление водорода в щелочной среде	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ (9.6)
Восстановление водорода в кислой среде	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$ (9.6a)
*RH — молекула восстановителя.	

Реакция (9.2) – одна из основных; приводит она к образованию электрона, расходуемого на восстановление металла, а также к образованию конечных (фосфит – и формиат – ионов в случае ГПФ и НСНО соответственно) или промежуточных (окиссоединений в случае борсодержащих веществ и N₂H₄) продуктов окисления восстановителя. Последние затем также подвергаются дегидрогенизации и дальнейшему окислению (до борат-ионов и азота соответственно) с выделением электронов.

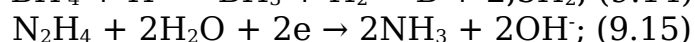
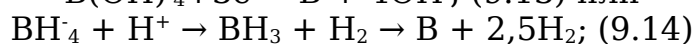
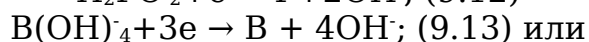
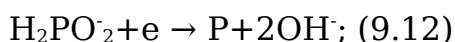
В щелочной среде реакция (9.3) и анодная реакция (9.4), как и катодные (9.5) и (9.6), могут протекать независимо. Соотношение их скоростей, зависящее от природы металла, рН раствора и величины смешанного потенциала, определяет эффективность использования восстановителя. Максимальная (100%-ная) эффективность использования может быть достигнута только в том случае, когда скорость реакции (9.3) равна нулю, т. е. весь атомарный водород окисляется до состояния протона. Для молекул ГПФ и НСНО это означает выделение двух электронов, для N₂H₄ – четырех, для АБ – шести и для БГ – восьми. Экспериментально такое большое значение эффективности использования наблюдается только при осаждении Pd – Р – покрытий с помощью ГПФ.

Если весь водород, образующийся по реакции (9.1), молизуется по реакции (9.3), то эффективность использования в два раза меньше (т. е. 50 %), что и наблюдается при восстановлении Cu (НСНО), а иногда и при осаждении Au (БГ) и Ni—Re—Р. Параллельное протекание реакций (9.3) и (9.4) приводит к величине эффективности использования, лежащей между 50 и 100% при осаждении покрытий из Cu – Pt (НСНО), Ni – W – В (ДМАБ) и Pd (N₂H₄). Потребление электронов по реакции (9.6) может вызывать снижение эффективности использования восстановителя до значений менее 50 %, как это и было установлено при нанесении покрытий Ni – Р и Ni – В (БГ и ДМАБ).

Примеры суммарных в отношении анодных и катодных процессов реакций, протекающих при химическом никелировании и меднении в предположении, что окисления водорода в протон – реакция (9.4) – не происходит:



Возможность протекания реакций (9.7) и (9.8) была установлена экспериментально для условий, в которых механизм процесса изучался с использованием тяжелой воды и меченных дейтерием реагентов. Катодные реакции или реакции каталитического разложения, приводящие к восстановлению включающихся в покрытия фосфора и бора, а также аммиака, могут быть представлены как:



Электрохимический подход к механизму процесса химического восстановления металлов предполагает, что скорость нанесения покрытий можно определить по величине тока, соответствующего пересечению независимо определенных поляризационных анодных и катодных кривых, т. е. величине смешанного потенциала, понятие о котором широко используется при рассмотрении явлений коррозии металлов. Наблюдаемое в ряде случаев совпадение рассчитанной и экспериментально установленной скоростей согласуется с представлениями об электрохимической природе процесса химического восстановления металлов.

9.3. Химическое никелирование. 9.3.1. Никельфосфорные покрытия. Условия получения.

Наибольшее применение для химического никелирования получили растворы, содержащие в качестве восстановителя гипофосфит натрия. Выбор типа ванны определяется следующими факторами: природой основы, обуславливающей термическую и химическую стойкость изделия, желательной скоростью процесса, стабильностью раствора и предпочтительным составом образующегося покрытия. В табл. 9.4 приведены составы гипофосфитных кислых растворов, которые чаще применяются в промышленности, чем щелочные.

Кислые растворы обычно характеризуются большей скоростью процесса и позволяют получать покрытия с увеличенным (до массовой доли 15 %) содержанием фосфора. В этих растворах повышение pH приводит к почти линейному возрастанию скорости при данной температуре, понижению содержания фосфора в покрытиях и снижению растворимости фосфита никеля. Последнее повышает вероятность самопроизвольного разложения раствора, т. е. уменьшает стабильность электролита и ухудшает свойства осадков. Уменьшение pH кислых гипофосфитных растворов способствует снижению выпадения основных солей и гидроксида никеля, а также более эффективному использованию буферных добавок. При $\text{pH} < 4$ наблюдается резкое снижение скорости процесса и частичное растворение покрытия. Обычно значение pH кислых гипофосфитных растворов в зависимости от исходных компонентов ванны устанавливают и поддерживают на уровне 4,2 – 5,5 с помощью щелочи, аммиака или соды.

Таблица 9.4. Кислые гипофосфитные растворы химического никелирования.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор						
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Хлорид никеля	30	-	-	21	30	-	14
Сульфат никеля	-	21	17	-	-	19 – 23	-
Гипофосфит натрия	10	24	14	24	10	23 – 30	25
Гликолевокислый натрий	50	-	-	-	-	-	-
Лактоновая кислота	-	27	-	-	-	-	-
Пропионовая кислота	-	2,2	-	-	-	-	-
Уксусная кислота 80%	-	-	12	-	-	-	-
Ацетат натрия	-	-	-	-	5	-	-
Борфтористоводородная кислота 40%	-	-	-	-	-	-	28
Янтарная кислота	-	-	-	7	-	-	-
Цитрат натрия	-	-	-	-	12,6	-	-

Лиганд и буфер	-	-	-	-	-	30 – 50	-
Ацетат свинца (II)	-	0,001	-	-	-	-	-
Оксид молибдена	-	-	0,009	-	-	-	-
Стабилизатор	-	-	-	-	-	0,002 – 0,004	0,004
Фторид натрия	-	-	-	5	-	-	-
Фторид аммония	-	-	-	-	-	-	4
Ускоритель	-	-	-	-	-	2 – 4	-
Смачивающий агент	-	-	-	-	-	0,03 – 0,05	-
pH, устанавливается NaOH	4 – 6	4,6	5,2 – 5,5	6,0	4 – 6	4,3 – 4,7	6 – 6,5
Температура, °C	90	95	93 – 95	90 – 100	90 – 100	93 – 96	90 – 92
Скорость, мкм/ч	15	20	30	15	7	25 – 28	32

Температура – один из существенных факторов, оказывающих влияние на скорость процесса и на состав покрытий. Зависимость скорости нанесения покрытий от температуры в области 25 – 100 °C имеет экспоненциальный характер. Отношение величины покрываемой поверхности к объему раствора (плотность загрузки) также оказывает влияние на кинетические параметры процесса, поскольку при его изменении меняется скорость потребления компонентов. Для большинства кислых растворов химического никелирования благоприятным является отношение, равное 1 – 3 дм²/л. В последнее время наблюдается тенденция к разработке растворов, допускавших более высокую плотность загрузки (до 10 дм²/л). Особенностью щелочных растворов по сравнению с кислыми является то, что процесс протекает с несколько меньшей скоростью, а образующиеся покрытия отличаются большей пористостью и пониженной коррозионной стойкостью. Вместе с тем щелочные растворы характеризуются большей стабильностью, что связано с присутствием в них более сильных лигандов, и более высокой растворимостью продукта реакции (фосфита) в щелочной среде. Последнее дает возможность использовать щелочные гипофосфитные растворы без стабилизаторов. Комплекс отмеченных выше свойств делает указанные растворы более удобными в работе. Составы некоторых щелочных растворов приведены в табл. 9.5. Значение pH щелочных растворов устанавливается с помощью раствора аммиака, который одновременно является лигандом и позволяет по окраске цветных никелевых комплексов делать вывод о его концентрации в растворе.

Таблица 9.5. Щелочные гипофосфитные растворы химического никелирования.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор			
	№1	№2	№3	№4
Хлорид никеля	30	21	23	-
Сульфат никеля	-	-	-	30
Гипофосфит натрия	10	24	10	10
Цитрат натрия	84	40	35	-
Сульфат аммония	-	-	-	30
Хлорид аммония	50	50	-	-

Тетраборат натрия	-	-	38	-
pH, устанавливается NH_4OH	8 – 10	8,5 – 9	8 – 8,5	10
Температура, °C	90	90	90 – 95	85
Скорость, мкм/ч	6	18	15	15

В последнее время с увеличением использования химических покрытий на полимерных материалах и снижения в ряде случаев толщины слоев покрытия все большее внимание привлекают растворы, позволяющие проводить процесс при пониженных (вплоть до комнатных) температурах (табл. 9.6). Для получения покрытий со специальными свойствами и улучшения технико-экономических параметров процесса применяют в ряде случаев гипофосфитные растворы, существенно, отличающиеся по составу от обычных ванн химического никелирования (табл. 9.7).

Таблица 9.6. Гипофосфитные растворы химического никелирования работающие при пониженных температурах.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор						
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Хлорид никеля	12	-	25 (безводн.)	-	30	24	-
Сульфат никеля	17	-	-	25	-	-	32
Гипофосфит натрия	-	-	15 – 25	25	30 (безводн.)	32 – 42	31
Гипофосфит никеля	-	26,7	-	-	-	-	-
Янтарная кислота	-	-	8 – 12	-	-	-	-
Янтарнокислый натрий	-	-	-	-	16 – 20	-	-
Борная кислота	15	1,2	-	-	-	-	-
Пирофосфат натрия	-	-	-	50	-	-	-
Ацетат натрия	-	4,9	-	-	-	-	-
Едкий натр	-	-	4	-	-	-	-
Сульфат аммония	-	2,6	-	-	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	-	45 – 55	27	-
Фторид натрия	5	-	1 – 2	-	-	-	-
Метилат натрия	-	-	-	-	3 – 2,2	-	-
Нитрит натрия	-	-	-	-	-	0,1	-
Нитрилотриметилен – трифосфоновая кислота	-	-	-	-	-	-	36
Дигидрофосфат натрия	-	-	-	-	-	-	12
Дигидрофосфат калия	-	-	-	-	-	-	9
pH	6	5,5 – 6	4,8	9 – 10	7 – 9	9	5,5
Температура, °C	60	21	60	70	25	40	55
Скорость, мкм/ч	9	1	3	15	25	3,6	3,5 (3 мин.)

Таблица 9.7. Гипофосфитные растворы химического никелирования для специальных целей.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор				
	№1	№2	№3	№4	№5
Хлорид никеля	-	-	10	-	20
Сульфат никеля	23	46	-	-	-
Фосфат никеля	-	-	-	20	-
Гипофосфит натрия	21	10	5	40	60
Ацетат натрия	-	-	75	-	-
Цитрат натрия	-	20	-	-	-
Этилендиамин (100%), мл/л	9	-	-	-	-
Пирофосфат натрия	-	-	-	40	-
Хлорид натрия	-	10	-	-	-
Ацетат хрома	-	1	-	-	-
Сульфат кобальта и сахарин	-	-	+	-	-
Оксалат аммония (H ₂ O)	-	-	-	-	40
Аммиак (25%), мл/л	-	-	-	-	60
pH	6 – 7	4 – 7	5	9	8,2
Температура, °C	80 – 90	76 – 100	80	80	85
Скорость, мкм/ч	-	-	-	20	11

Примечание: раствор №1 представляет собой слабокислую среду для покрытий не стойких к кислотам изделий; раствор №2 обеспечивает улучшенную коррозионную стойкость покрытий; №3 – повышенную износостойкость; №4 – повышенную твердость; №5 – дешевый и стабильный.

Многолетний опыт по использованию гипофосфитных растворов химического никелирования в различных отраслях отечественной промышленности получил отражение в недавно разработанном ГОСТ 9.305 – 84, карта из которого представлена в виде табл. 9.8.

Таблица 9.8. Гипофосфитные растворы химического никелирования включенные в ГОСТ СССР 9.305 – 84:

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор				
	№1	№2	№3	№4	№5
Сульфат или хлорид никеля	20 – 25	20 – 25	20 – 25	20 – 25	20 – 30
Гипофосфит натрия (технический)	20 – 30	20 – 25	15 – 20	10 – 25	10 – 25
Малеиновый ангидрид	1,5 – 2,0	-	-	-	-
Сульфат аммония	45 – 50	-	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	35 – 50	-
Уксусная кислота (ледяная)	20 – 25	-	-	-	6 – 10
Ацетат натрия	-	10 – 15	-	-	-
Аминоуксусная кислота (гликокол)	-	7 – 20	-	-	-
Сульфид свинца	-	0,001 – 0,005	-	-	-
Тиомочевина	-	-	0,001	-	0,001 –

					0,002
Борная кислота	-	-	5 - 15	-	-
Молочная кислота (40%, мл/л)	-	-	35 - 45	-	-
Цитрат натрия	-	-	-	35 - 55	-
pH	5 - 5,5	5 - 6	4,6 - 5	7,5 - 9	4,1 - 5
Температура	90 - 95	90 - 95	88 - 92	78 - 88	85 - 95
Плотность загрузки, дм ² /л	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2
Скорость, мкм/ч	18 - 25	15 - 25	15 - 18	8 - 12	10 - 15
Массовая доля фосфора в покрытии, %	7 - 10	4 - 8	8 - 12	3 - 7	3 - 7

Основными критериями при выборе составов растворов, включенных в этот ГОСТ, были: достаточно высокая стабильность процесса, достигаемая введением во все кислые растворы стабилизаторов – тиомочевины, сульфида свинца или малеинового ангидрида, возможность периодического или непрерывного корректирования большинства составов растворов до концентрации фосфит – ионов 200 – 400 г/л, высокая (до 18 – 25 мкм/ч) скорость осаждения покрытий и удовлетворительная технологичность процесса.

Состав, структура и свойства покрытий.

В состав никелевых покрытий, полученных с помощью гипофосфита, всегда входит фосфор, массовая доля которого может изменяться от 2 до 15% (25% ат.). Обычно Ni – P – покрытия, осажденные из кислых растворов, содержат 7 – 10, из щелочных 5 – 7% P. Снижение pH (табл. 9.9) или увеличение концентрации гипофосфита в растворе приводят к увеличению содержания фосфора в осадке. Повышение температуры раствора в зависимости от значения его pH и состава вызывает либо уменьшение, либо возрастание количества фосфора в покрытии. Ниже приведена зависимость содержания фосфора в покрытии от величины pH раствора:

pH	5,8	5,0	4,5	4,0	3,0
P, массовая доля (%)	2,2	3,5	8,9	11,4	14,1

Ni – P – покрытия, полученные по методу Каниген, наряду с 7—10% P содержат также 0,0005% Ni; 0,0023% O₂; 0,04% C; 0,0016% H₂ (~20 см³/100 г), а также примеси Co, Al, Fe, Si, Mn, Pb и Si. В покрытиях, полученных из растворов другого типа, содержание включенного водорода, оказывающего большое влияние на свойства осадков, может достигать 30 – 36 см³/100 г. Строение Ni – P – покрытий слоистое, что связано, по-видимому, с колебаниями в распределении фосфора по толщине осадка; периодичность этих колебаний составляет 1 - 3 мкм. В исходном состоянии покрытия, содержащие <4 – 5% P, характеризуются кристаллической, а с более 8 – 9% P аморфной структурой. Сплавы с промежуточным количеством фосфора (4 – 8%) представляют собой

системы, имеющие две фазы: кристаллическую и аморфную. В процессе термической обработки, широко используемой для улучшения свойств осадков, в структуре покрытий происходят существенные изменения. Они связаны с такими процессами, как модификационный переход α - Ni и β - Ni, распад твердого раствора, выделение из него в области температур около 400 °С фосфида Ni_3P с тетрагональной решеткой и при повышении температуры - рост и коагуляция зерен осадка. Покрытия с 7% P после нагрева состоят из 50% (объемная доля) фазы Ni_3P и 50% кристаллического никеля. В сплавах с меньшим содержанием фосфора матрицей является фаза твердого раствора на основе β - Ni с равномерно распределенными в ней частицами Ni_3P . В сплавах с большим содержанием фосфора, наоборот, матрицей может оказаться фаза Ni_3P , в которой наблюдаются отдельные участки фазы никеля. Указанные принципиальные различия в структурно-фазовом составе часто объясняют скачкообразные изменения свойств Ni - P - покрытий в области ~7% P. Физические, химические и технологические свойства Ni - P - покрытий определяются прежде всего количеством в них фосфора, зависящим в свою очередь от состава раствора и условий проведения процесса. Большое влияние оказывает также структура осадков и ее изменение в результате термического воздействия.

Плотность сплава Ni - P в связи с содержанием неметаллического компонента ниже (7,85 - 8,52), чем чистого металла (8,90). Длительное использование раствора без корректирования его состава приводит к образованию покрытий с повышенным содержанием фосфора и соответственно пониженной плотностью. После термической обработки плотность Ni - P - покрытий незначительно увеличивается.

Удельное электрическое сопротивление Ni - P сплавов с 8 - 9% P в 5 - 8 раз превышает соответствующие значения для чистого металлургического никеля (6,84 мкОм/см). Для покрытий с еще большим содержанием фосфора оно может достигать 400 - 460 мкОм/см. После прогрева удельное электрическое сопротивление уменьшается, что связано с выделением из покрытий фосфида и соответственно снижением количества фосфора в матрице никеля; особенно резко эти изменения происходят при 280 - 350°C. Электрическое сопротивление зависит не только от содержания фосфора, но и от присутствия других примесей, характер которых определяется природой компонентов раствора. Так, величины электрического сопротивления осадков из ацетатных и янтарно-кислых растворов различаются в 10 раз, что, возможно, обусловлено разным количеством включаемого в сплав углерода. Переходное электрическое сопротивление осадков в зависимости от содержания в них фосфора для нагрузок 20 - 40 г составляет 20 - 100 мОм. Удельная теплопроводность Ni - P - осадков в 15 - 20 раз меньше соответствующей характеристики гальванических никелевых покрытий; коэффициент же термического расширения отличается незначительно. Возможность использования химических покрытий в электронной и радиотехнической промышленности определяется их паяемостью. Поверхность Ni - P сплавов довольно быстро пассивируется и поэтому пайку во избежание специальной предварительной подготовки поверхности следует осуществлять непосредственно после нанесения покрытий.

Лучше всего поддаются пайке покрытия с ~7% P. При этом паяемость определяется не содержанием неметалла, а типом раствора, используемого при получении покрытий, в частности природой лиганда.

Это сказывается на структурных характеристиках осадков: шероховатости, развитии в осадке микрокапилляров, присутствии аморфной фазы, а также наличии определенной текстуры роста. Железо и его сплавы, покрытые осадком Ni – P, сварке не подлежат вследствие возникающей в изделиях «красной ломкости», связанной с диффузией в них фосфора. В табл. 9.9 приведены механические свойства химических Ni – P – покрытий различного состава. Наибольшей прочностью на разрыв характеризуются осадки, полученные в щелочных цитратных хлоридных растворах. Термическая обработка при 750 °С может приводить к увеличению (для сплавов с 4,6 – 6,5% Р), уменьшению (для сплавов с 7,5 – 9% Р) или сохранению (для покрытий с ~7% Р) исходного значения прочности на разрыв.

Таблица 9.9. Механические свойства никелевых покрытий.

Свойства	Ni	Ni – P		
		3% P	5 – 6% P	8 – 9% P
Временное сопротивление разрыву, МПа	350 - 1070	-	390 - 490	450 - 860
Относительное удлинение	5 - 35	-	2 - 2,1	3 - 6
Модуль упругости, ГПа	150 - 210	-	-	120 - 200
Твердость (исх. сост.), ГПа	1,5 - 4,0	4,5 - 6,0	5,0 - 6,25	530 - 6,0
Внутренние напряжения, МПа	+150...+600	-	+67...+120	- 108...+350
Коэффициент трения (по стали)	0,2	-	-	0,2 - 0,38

Данные об относительном удлинении, определяющем пластичность, представляют интерес с точки зрения пригодности покрытий для изделий, работающих на изгиб. Термическая обработка покрытий с 5 – 9% Р при 400 °С вызывает снижение относительного удлинения, а нагрев при 750 °С – увеличение его для систем с 5—6% Р и уменьшение для сплавов с 8 – 9% Р. Для достижения максимальной пластичности покрытий с 9% Р предлагается нагревать их при 750 °С в течение 5 ч и затем медленно охлаждать до 200 °С и ниже в атмосфере инертного газа. Повышение пластичности связывают с протеканием при этих температурах рекристаллизации.

Твердость Ni – P – покрытий всегда превышает значения, свойственные металлам, полученным металлургическим и гальваническим путем, и практически мало зависит от содержания в них фосфора.

В результате термической обработки твердость сплавов обычно возрастает для систем с 4 – 11% Р, в области температур 400 °С достигает максимума (~9 – 10 ГПа), примерно соответствующего твердости гальванического хрома. Нагрев при этом осуществляют на воздухе или в атмосфере инертного газа в течение 1 – 2 ч. Такое поведение покрытий является следствием возникновения в них фазы Ni₃P и дисперсионного твердения матрицы твердого раствора, а также более высокой твердости указанного фосфида. Следует указать также на возможность значительного повышения твердости Ni – P – осадков при использовании низкотемпературного нагрева и увеличении его продолжительности (табл. 9.10). Низкотемпературная обработка предпочтительна в тех случаях, когда материал основы не может быть подвергнут воздействию

высоких температур или когда необходимо уменьшить окисление поверхности покрытия. Высокотемпературный нагрев (650 – 800°С) покрытий, содержащих менее 8 – 9% Р, приводит к значительному уменьшению их твердости; лишь у систем с 11% Р и более твердость сохраняет достаточно высокие значения (6 – 8 ГПа) (табл. 9.11). Высокая твердость химически восстановленного никеля представляет интерес с точки зрения его износостойкости, хотя прямая связь этих параметров отсутствует. Стойкость к износу Ni – Р – покрытий существенно выше, чем гальванического никеля, и после термической обработки почти равна износостойкости твердого хрома. Износ сплавов в условиях сухого трения в 9 – 10 раз меньше, чем ненаклепанных сталей. Наибольшей износостойкостью обладают покрытия, содержащие более 7% Р и отожженные при 400 – 600°С. С увеличением содержания фосфора износ образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке, падает; в исходном состоянии или при низкой (250 °С) температуре термической обработки влияние фосфора обратное. Часто наблюдаемое несоответствие между износом и твердостью прогретых покрытий связано с присутствием в них фосфидов, придающих системе *матрица – включение* хрупкость. На прочность сцепления оказывают влияние внутренние напряжения. Обычно наибольшими внутренними напряжениями характеризуются осадки, как с незначительным, так и с большим количеством фосфора. Увеличение содержания фосфора в толстых покрытиях от 4,5 до 12,4% приводит к снижению растягивающих внутренних напряжений (от +112 МПа), прохождению их через 0 (при 7,5 – 8,5% Р) и возрастанию сжимающих напряжений (до – 108 МПа). Введение в раствор химического никелирования сахара и других серосодержащих органических добавок дает возможность осаждать покрытия с низкими внутренними напряжениями.

Таблица 9.10. Твердость Ni – Р – покрытий (9%) после низкотемпературной обработки.

Температура нагрева, оС	Продолжительность, ч.	Твердость, ГПа
Исходное состояние	-	5,0
232	28	8,2
260	25	8,0
288	18,5	9,5

Поскольку отжиг связан со сжатием покрытий, то в системах со сжимающими напряжениями нагрев приводит к их снижению, а в системах с напряжениями растяжения – к их возрастанию (табл. 9.12). Учет основных факторов, влияющих на величину внутренних напряжений (содержание фосфора и других включений, природа основы, термическая обработка), позволил получить свободные от напряжений 100 мкм покрытия из Ni – Р на бериллиевых зеркалах.

Таблица 9.11. Твердость Ni – Р – покрытий различного состава в исходном состоянии и после нагрева.

Содержание фосфора в покрытии, %	Твердость, ГПа, при температурах, °С.
----------------------------------	---------------------------------------

	Исходное состояние	40 0	60 0	750 – 850
3,6	6,0	8,5	-	-
4,0	6,25	9,0	7,0	3,0
5,8	5,5	9,3	4,4	3,6
7,1	5,4	9,5	5,2	4,2
8,5	5,5	10, 5	6,5	-
9,4	5,1	-	5,1	-
11,0	6,0	9,2 5	8,0	6,0

Таблица 9.12. Твердость Ni – Р покрытий различного состава в исходном состоянии и после нагрева (190°C)

Содержание фосфора в покрытии, %	Внутренние напряжения*, МПа		Содержание фосфора в покрытии, %	Внутренние напряжения*, МПа	
	Исходное состояние	После термической обработки		Исходное состояние	После термической обработки
4,5	+112	-	9,1	+13	+69
6,0	+67	-	9,0	- 14	-
6,9	+27	+80	10,7	- 55	+30
8,0	+19	+64	12,4	- 108	- 27

* «+» – напряжения растяжения; «-» – напряжения сжатия.

Сцепление Ni – Р – покрытия с железом, сталью, медными сплавами оценивается величинами, лежащими в пределах 210 – 41Б МПа. При рациональной подготовке основы сцепление с ней химических сплавов, даже в их исходном состоянии, достаточно хорошее, особенно при ведении процесса в кислых растворах. Термическая обработка изделий благоприятствует взаимной диффузии и атомарному взаимодействию металлов основы и покрытия приводит к улучшению адгезии осадков. Ni – Р – сплав устойчив к действию щелочей и органических кислот; повышенная химическая стойкость свойственна системам с 10% Р, а также Ni – Р – сплавам после их высокотемпературной обработки при 650 – 750°C. Вследствие меньшей пористости Ni – Р – осадки обычно лучше защищают от коррозии, чем электролитический никель. Наибольшим коррозионно – защитным действием в отношении стали и других подвергающихся коррозии металлов обладают покрытия полученные из кислых растворов при содержании более 8% Р, в основном 10 – 12% Р. С уменьшением количества фосфора защитные свойства покрытий снижаются. Продукты разложения стабилизаторов и блескообразователей (Cd, Pb, S), включаемые в состав покрытий, снижают их коррозионнозащитное действие. Одним из эффективных способов повышения защитных характеристик Ni – Р – покрытий в отношении стали является диффузионная термическая обработка на воздухе или в азоте в течение 3 – 100 ч при 650°C и более высоких температурах. Повышению коррозионнозащитного действия способствует также нанесение двухслойных покрытий с предварительным осаждением слоя химической меди.

Ni – Р – осадки можно применять также для улучшения устойчивости деталей в случае коррозии под напряжением. Так, при не слишком высоких (170 МПа) растягивающих усилиях наблюдается существенное повышение стойкости в условиях кипящего раствора $MgCl_2$, а именно 1900 ч против 6 – 8 ч для образцов с гальваническим никелем. В

определенных средах Ni – P – покрытия способны противостоять кавитационному воздействию. Магнитные свойства Ni – P – осадков значительно зависят как от их микроструктуры, так и от содержания в них фосфора и условий термической обработки. Включение фосфора в никель приводит к довольно резкому снижению вообще невысоких его ферромагнитных характеристик.

Коэрцитивная сила Ni – P-осадков с 3 – 6% P составляет 800 – 6400 А/м, с 7 – 8% 80 – 160 А/м, а при содержании фосфора более 8 – 9%, т. е. образовании аморфной системы при использовании кислых растворов, покрытия обычно являются немагнитными. После нагрева, приводящего к концентрированию фосфора в фосфиде и соответственно к снижению его содержания в матрице, т. е. к образованию ферромагнитной фазы никеля, коэрцитивная сила сплавов значительно (например, с 80 – 160 А/м до 8,8 – 12 кА/м) возрастает.

9.3.2. Покрытия никель – бор. Условия получения.

В последние годы для осаждения никелевых покрытий начали применять борсодержащие восстановители, в частности борогидрид натрия, диметиламин – боран, диэтиламин – боран и гидразин – боран. Указанные соединения представляют большой интерес прежде всего вследствие их высокой восстановительной емкости. Так, для восстановления 1 г никеля требуется 0,3 г борогидрида натрия или 0,7 г ДМАБ, в то время как для гипофосфита натрия эта величина составляет 3,0 г. Большая восстановительная емкость борсодержащих соединений обуславливает медленное накопление продуктов их окисления в растворе, что при хорошей растворимости образующихся веществ делает возможным длительное использование раствора, особенно в условиях корректирования его состава. Покрытия, образующиеся при использовании этих восстановителей, содержат в своем составе бор, что открывает перспективы для получения сплавов с новыми свойствами: повышенной твердостью, большой износостойкостью, высокой температурой плавления, пониженным переходным электрическим сопротивлением и т. д. Из борсодержащих реагентов в настоящее время наиболее широко применяется борогидрид. Составы некоторых растворов с борогидридом приведены в табл. 9.13.

Одна из особенностей борогидридных ванн – необходимость использования высокого, равного 12 – 14, значения рН, достигаемого обычно введением в раствор гидроксида щелочного металла. В более кислых средах борогидрид быстро разлагается в результате гидролиза, а при рН < 10 происходит самопроизвольное объемное восстановление порошка.

Учитывая большую щелочность борогидридного раствора, применяют лиганды, обеспечивающие образование простых или смешанных комплексов никеля и содержащие одну или несколько из следующих функциональных групп: $-\text{NH}_2$, NH , $\text{N}-$, $=\text{NH}$, $-\text{COOH}$ (этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, этилендиаминтетрауксусная кислота, этаноламин, лимонная, винная, янтарная, малоновая, глутаровая, щавелевая кислоты). Концентрацию комплексообразующих веществ устанавливают в зависимости от их природы, значения рН раствора и концентрации соли никеля.

Рекомендуется поддерживать следующие значения молярного соотношения соли никеля и лиганда: $\text{Ni/этилендиамин} = \frac{1}{3} \div \frac{1}{10}$; $\text{Ni/триэтилентетраамин}$ или $\text{Ni/тарtrat K - Na} = \frac{1}{2} \div \frac{1}{10}$. Цитраты и

тарtrato применяют обычно при низких температурах и низких концентрациях ионов OH^- и металла. В случае использования в качестве лигандов аминов (в достаточно больших количествах) гидроксид щелочного металла можно в раствор не вводить.

Таблица 9.13. Борогидридные растворы химического никелирования.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор						
	№1* ¹	№2* ²	№3	№4	№5	№6	№7
Хлорид никеля	30	25 – 35	30	24	20	10	-
Сульфат никеля	-	-	-	-	-	-	33
Борогидрид натрия	0,6	1 – 1,5	0,8	0,4	0,6 7	1,1	1,0
Этилендиамин (98%), мл/л	60	55 – 65	15	-	-	-	-
Триэтилентриамин	-	-	-	-	-	-	87
Моноэтаноламин, мл/л	-	-	-	-	-	50	-
Тартрат натрия безводный	-	-	-	-	-	31	-
Сегнетова соль	-	-	40	-	65	-	-
Гидроксид аммония (28%), мл/л	-	-	-	12 0	-	-	-
2 – меркаптобензотиазол* ²	-	5×10^{-3} – 1×10^{-2}	-	-	-	-	-
Хлорид свинца* ²	-	2×10^{-2} – 4×10^{-2}	-	-	-	-	-
Стабилизатор «Нибодур»	0,02	-	-	-	-	-	-
Сульфат калия	-	-	1 – 1,5	-	-	-	-
Нитрат таллия	-	-	-	-	-	0,1	-
Едкий натр	40	35 – 45	40	-	40	12	40
pH	14	13 – 14	13	12	14	-	14
Температура, °C	90 – 95	85 – 95	50	60	97	60	97
Скорость, мкм/ч	10 – 30	12 – 18* ³	-	1,3	1,2	0,8* 4	3,0

*¹Раствор для осаждения Ni – В – покрытия по методу Нибодур. *²ГОСТ 9.305 – 84; вместо хлорида свинца и 2-меркаптобензотиазола можно вводить хлорид таллия 0,07 – 0,1 г/л с нитритом натрия 0,5 – 1,2 г/л или нитрат таллия 0,08 – 1,2 г/л. *³При использовании хлорида таллия и нитрита натрия скорость осаждения 10 – 20 мкм/ч, при использовании нитрита таллия 20 – 30 мкм/ч., *⁴ г/(дм²/ч).

Борогидридные растворы почти всегда должны содержать стабилизирующие добавки, в качестве которых, в частности, используют неорганические и органические соединения серы (II) [тиосульфаты, серосодержащие алифатические и ароматические карбоновые кислоты, ароматические сульфиды, тиофены, алкил – (арилалкил) – меркаптофталевый ангидрид, тионафтенy, тиазолы, алкил – селен – тиофенкарбоновые кислоты], оксиды и соли металлов IIБ– VIB групп периодической системы элементов (Cd, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Se). Указанные элементы добавляют в ванну либо в катионной (PbCl_2) либо в анионной (Na_2AsO_2), либо одновременно в той и другой формах (Tl_2HAsO_4).

Стабилизаторы используют отдельно или в смеси друг с другом в количестве 0,005 – 2,0 г/л. Концентрация основных компонентов раствора (в том числе стабилизаторов) оказывает существенное влияние на внешний вид покрытий. Так, при высоком содержании NaBH_4 (2,5 г/л), пониженной концентрации TiNO_3 (0,05 г/л) и низкой температуре (60 °С) образуются матовые черные покрытия, в то время как низкая концентрация NaBH_4 (0,6 г/л), повышенная TiNO_3 (1,7%) и высокая температура (98 °С) способствуют формированию сатинированных и полублестящих осадков. Процесс осаждения Ni – В – покрытий осуществляется чаще всего при высокой (90 – 97 °С) температуре и только при использовании некоторых стабилизаторов (например, TiNO_3) и лигандов (например, аммиака) температура может быть снижена до 50 – 60 °С. Однако процесс в этих условиях значительно замедляется. Чем выше температура процесса, тем на более высоком уровне надо поддерживать pH раствора. При этом для предотвращения выпадения осадка гидроксида никеля следует увеличивать и концентрацию лиганда. Учитывая отмеченные особенности, в борогидридных растворах можно покрывать только материалы, устойчивые к действию агрессивных щелочных сред и высоких температур. Оптимальное значение плотности загрузки, обеспечивающее достаточно высокие значения скорости осаждения покрытия и степени использования восстановителя, составляет 1 – 2 $\text{дм}^2/\text{л}$, а при покрытии в барабанах – до 8 – 10 $\text{дм}^2/\text{л}$. При использовании борогидридных ванн во избежание непроизводительного расхода восстановителя очень важно соблюдать определенный порядок приготовления раствора.

Сначала в водный раствор соли никеля добавляют лиганд и раствор сильно подщелачивают. Затем добавляют борогидрид, предварительно растворенный в небольшом количестве концентрированного (~ 2,0 – 2,5М) раствора щелочи, и вводят стабилизаторы. Полученный раствор тщательно перемешивают, нагревают до требуемой температуры и погружают в него изделие для нанесения покрытий. Борогидрид может вводиться и в нагретый раствор непосредственно перед осаждением покрытий. Преимущества растворов с боразотсодержащими восстановителями:

- 1) возможность проведения процесса в относительно широком диапазоне pH (5 – 10) и температур (25 – 70 °С), что открывает новые перспективы для металлизации пластмасс;
- 2) повышенная стабильность ванн;
- 3) возможность получения практически чистых никелевых покрытий, содержащих очень незначительное количество бора и обладающих улучшенными электрическими свойствами. Составы растворов с диметиламин-бораном, диэтиламинбораном и гидразин – бораном приведены в табл. 9.14.

Диметиламин – боран – наиболее распространенный восстановитель указанного класса; растворим в воде. Диэтиламин-боран легко растворяется при добавлении в воду метилового или этилового спирта. Для предварительного растворения боразотсодержащих восстановителей могут использоваться также бензол, гексан, эфиры и тетрагидрофуран. Потеря ДМАБ и ДЭАБ в результате гидролиза значительна только в сильно кислых растворах ($\text{pH} < 5$) и при высокой (> 75 °С) температуре. Так в растворе с $\text{pH} = 5,3$ при начальной концентрации ДМАБ 3,5 г/л за 90 мин при температурах 65 и 75 °С подвергается разложению только 0,4 и 1,5% восстановителя соответственно. Область рабочих значений pH зависит от применяемого восстановителя. ДМАБ можно использовать в

кислых и щелочных растворах, то время как ДЭАБ и ГБ – только в щелочных. Специфическая черта процессов никелирования с использованием ДМАБ и ДЭАБ – более высокая стабильность раствора в отношении его pH. Это связано, в частности, с подавлением снижения pH, происходящего при восстановлении никеля, за счет образования диметаламина и борной кислоты. Количество добавляемых буферных веществ, зависящее от концентрации соли никеля, обычно составляет 1 – 3 моля на 1 моль соли. Скорость осаждения лишь в незначительной степени обусловлена концентрацией никеля и уменьшается с увеличением pH раствора (табл. 9.15). Температура процесса находится в интервале 25 – 70°C, при этом в наиболее низкотемпературных растворах используют ДМАБ. С этим восстановителем используются два типа растворов: кислые (pH = 5 – 6), обычно «работающие» при 50 – 70°C со скоростью 7 – 9 мкм/ч, и щелочные (pH = 7 – 10), допускающие работу при 25 – 35°C со скоростью 1 – 3 мкм/ч. Для увеличения скорости нанесения покрытия и предотвращения образования на нем питтинга в раствор вводят смачивающие агенты (например, лаурилсульфат натрия), использование которых особенно желательно при проведении процесса при низких температурах. В качестве стабилизирующих добавок применяют те же вещества, что и в борогидридных системах. Следует отметить хорошие стабилизирующие свойства гликолевой и гептаглюконовой кислот. Имеются сведения о возможности применения других боразотсодержащих восстановителей, составы растворов с которыми представлены в табл. 9.16.

Таблица 9.14. Растворы химического никелирования с ДМАБ, ДЭАБ и ГБ.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор								
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
Хлорид никеля	30	-	30	-	-	-	25	30	15 – 20
Сульфат никеля	-	30	-	30	25	20	25	-	-
Диметиламин – боран	3,5	1	1	3,5	4	3	1,5	-	-
Диэтиламин – боран	-	-	-	-	-	-	-	3	-
Гидразин – боран	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5 – 1,5
Этилендиамин (50%), мл/л	-	-	-	-	-	-	-	-	10 – 25
Пирофосфат калия	-	60	-	-	-	-	-	-	-
Аммиак (28%), мл/л	-	-	-	-	-	-	45	-	-
Гликолевокислый натрий	-	-	15	-	-	-	-	-	-
Метанол, мл/л	-	-	-	-	-	-	-	50	-
Цитрат натрия	-	-	-	-	-	-	-	10	-
Цитрат аммония	-	-	-	-	-	12	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	-	-	15	-	-	-
2 - меркаптобензотиаз	-	-	-	-	-	0,000 4	-	-	-

ол									
Ацетат свинца	-	-	0,0 2	-	0,002	-	-	-	-
Янтарнокислый натрий	-	-	-	-	-	-	-	20	
Ацетат натрия	-	-	-	-	15	-	-	20	35 – 60*
Сульфит калия	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
Глицин	-	-	-	18	-	-	-	-	-
Малоновая кислота	40	-	-	-	-	-	-	-	-
Малеиновая кислота	-	-	-	27	-	-	-	-	-
Нитрат таллия	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
Лаурилсульфат натрия	-	-	-	-	-	-	50	-	-
pH	6 – 7 (NH ₄ O H)	10,2 (NH ₄ O H)	5,6	7 (NH ₄ O H)	5,9 (NaO H)	6,5 – 7,5	10,7 (NaO H)	5 – 7	8,5 – 10,5
Температура, °C	70	70	65	71	55	25 – 35	25	60 – 65	20 – 50
Скорость, мкм/ч	7 – 9	6 – 7	-	14	10	-	2,5	-	0,6 – 3

* ацетат калия

Таблица 9.15. Влияние природы лиганда и pH диметилборанового раствора на скорость осаждения Ni – В покрытий.

Лиганд	pH	Скорость, мкм/ч
Цитрат	5,5	7,5
	7,4	4,0
	9,5	1,25
Глицин	5,5	15,0
	7,3	6,5
	9,2	1,5
Пирофосф ат	9,3	11,7
	11, 0	7,5

Таблица 9.16. Растворы химического никелирования с менее распространенными боразотсодержащими восстановителями.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор			
	№1	№2	№3	№4
Хлорид никеля	12	15 – 20	-	-
Муравьинокислый никель	-	-	7,5	-
Диметиламинборан	-	-	-	2 – 3,5
Пиридин – боран	3,7	-	-	-
Морфолин – боран	-	-	10	-
Этилендиамин – боран	-	0,9 – 2,5	-	-
Глицин	-	-	10	-
Пирофосфат калия	20	-	-	-
Лимонная кислота	-	-	-	10 –

				50
Едкий натр	-	2,5 – 8	-	-
Гидроксид аммония	0,67	-	-	-
2 – меркаптобензотиазол	-	-	-	0,0004
Нитрат таллия	0,05	-	-	-
Тиосульфат натрия	-	0,02 – 0,1	-	-
pH	-	12,7 – 13,0	3 – 7	8,5 – 10
Температура, °C	80 – 85	30 – 70	20 – 100	50 – 70
Скорость, мкм/ч	3,4 – 4,6	-	-	-

Состав, структура и свойства покрытий.

Борогидриды и боразотные соединения позволяют получать покрытия с широким диапазоном содержания в них бора, массовая доля которого составляет от сотых долей до 10% (~38 ат. %). При этом сплавы, осажденные из диалкиламин- или гидразин – борановых растворов, содержат меньшее количество бора (обычно 1 – 3,5%) по сравнению с борогидридными системами (5 – 7%). При использовании ДМАБ концентрация бора может составлять всего 0,05 – 0,3% и покрытия по своим свойствам приближаются к чистому никелю. Наибольшее влияние на количество бора, включаемого в осадок, оказывает величина pH раствора. Увеличение pH приводит к снижению содержания бора. Повышение концентрации восстановителя или температуры раствора незначительно увеличивает его концентрацию. В отличие от процесса с гипофосфитом Ni – В – покрытиям свойственна большая равномерность состава по толщине. Ниже приведены данные о влиянии pH диметилборановых растворов на содержание бора в покрытиях:

Раствор I

pH	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
В, %	2,7	2,4	2,1	1,5	0,7

Раствор II

pH	5,5 – 6,5	7 – 8	10 – 11
В, %	4 – 4,5	1 – 1,5	0,2 – 0,5

Кроме бора, в покрытия могут включаться продукты разложения стабилизаторов, а также другие примеси. Так, количество таллия может составлять 1 – 5 %, а осадки, полученные в растворах с ДМАБ и содержащие 0,2 – 4,3% В, включают 0,002 – 0,009% Mg; 0,001 – 0,02% Cu; 0,0089 – 0,04% Fe; 0,023% Mn; 0,005 – 0,33% Co; 0,011 – 0,015% Al; 0,031% Mo; 0,003 – 0,011% Ca; 0,003 – 0,02% Si; и следы цинка. Следует отметить, что Ni – В покрытия содержат довольно значительное количество водорода: в осадках с 4,3 – 6,4% В (борогидридные растворы) присутствует водорода 200 – 210 мл/100 г покрытия, т. е. ~ 0,02%. При нагревании осадка количество водорода резко уменьшается и уже при 300 °C составляет всего 20 – 30 мл/100 г; при 500 °C почти весь водород удаляется из покрытия.

Ni – В покрытия характеризуются слоисто – столбчатым строением,

свойственным химически восстановленным Со – Р покрытиям. В исходном состоянии они представляют собой метастабильный пересыщенный твердый раствор внедрения бора в г. ц. к. β – Ni. Степень аморфизации осадка существенно зависит от содержания бора: при содержании $\geq 5,5\%$ В покрытия в основном состоят из аморфной фазы, в то время как в системах с 3 – 5% В наряду с этой фазой имеется и кристаллическая. При содержании бора $< 2,5\%$ осадки имеют кристаллическое строение.

Нагрев покрытий приводит к распаду твердого раствора и образованию при 150 – 265°C борида Ni_3B с орторомбической решеткой и при 300 – 350 °C борида Ni_2B с тетрагональной. Естественно, что более сложные структурные превращения, происходящие в ходе термической обработки борсодержащих сплавов по сравнению с системами никель – фосфор, отражаются и на изменении их физико – химических свойств. Плотность Ni – В – осадков в зависимости от содержания в них бора и других примесей составляет от 7,8 (6 – 7% В) до 8,5 (0,1 – 3% В). Одной из особенностей борсодержащих сплавов является высокая температура их плавления (от 1060 °C при 7 – 8% до 1450°C при 0,1 – 0,5% В в сплаве), существенно превышающая соответствующее значение для Ni – Р – систем. Удельное электрическое сопротивление Ni – В – покрытий может быть даже ниже, чем чистого никеля. С повышением содержания бора оно существенно возрастает. В процессе «первичного» нагрева до 1100°C Ni – В – покрытиям свойствен отрицательный температурный коэффициент сопротивления и только при повторном нагреве электрическое сопротивление, как у большинства металлов, начинает монотонно возрастать. После термической обработки удельное электрическое сопротивление осадков снижается.

Незначительное контактное сопротивление осадков никель – бор (10 – 15 мОм), полученных с помощью ДМАБ и содержащих менее 1% В, близкое к контактному сопротивлению золотых гальванических покрытий (5 мОм), и малая зависимость величины его от условий коррозионного воздействия делает этот материал весьма перспективным для электронной промышленности. Покрытия, полученные из амин – борановых растворов, даже при длительном хранении сохраняют активность поверхности. Это, в частности, дает возможность непосредственно, точнее после кратковременной обработки сплава в 5 – 15% растворе H_2SO_4 , наносить на эти покрытия блестящие гальванические Cu-осадки. В лучшей степени поддаются пайке сплавы, содержащие менее 1% В. Краевой угол смачивания поверхности Ni – В (0,25% В) припоем при использовании флюса уменьшается с $\sim 149^\circ$ до $\sim 32^\circ$, т. е. указанные системы обладают повышенной по сравнению с Ni – Р паяемостью, однако значительно уступают никелю.

Изделия из железа и стали, покрытые Ni – В, могут быть подвергнуты сварке без применения защитной атмосферы. Системы Ni – В из борогидридных растворов, содержащие 3 – 8% В, обладают меньшей пластичностью, чем Ni – Р – осадки. Максимальная прочность и пластичность свойственна сплавам с малым количеством бора. Твердость борсодержащего никеля в исходном состоянии составляет 6 – 8 ГПа, т. е. на 2 – 3 единицы больше твердости системы Ni – Р. Твердость не зависит ни от типа применяемого раствора, ни от содержания бора в осадке, что подтверждается следующими данными:

Содержание бора, %	0,2	0,1 – 5	0,6 – 4,7	0,7 – 2,7	1	1, 2	4,3	5	6, 4
Твердость, ГПа	8,0	6,0 –	7,0 –	7,3 –	8,	7,	7,2	6,0 –	6,

	5	8,0	7,25	7,4	0	1	5	7,0	0
--	---	-----	------	-----	---	---	---	-----	---

В результате нагрева при 350 – 550 °С твердость сплавов обычно увеличивается и достигает максимума, равного 11 – 13 ГПа для покрытий с 4 – 7% В (табл. 9.17). Увеличение твердости обусловлено дисперсионным твердением при выделении фаз Ni₃B и Ni₂B; снижение твердости является следствием снятия внутренних напряжений, частичной коагуляции и рекристаллизации выделившихся фаз.

После высокотемпературного (~800 °С) нагрева покрытия с 0,2 – 4,7% В имеют твердость, равную 3,3 – 4,5 ГПа. Как и в случае Ni – P – систем, значительное повышение твердости осадков Ni – В может быть достигнуто также в результате их длительного низкотемпературного нагрева.

Таблица 9.17. Твердость и износостойкость Ni – В покрытий после термической обработки.

Раствор	Режим обработки		Твердость, ГПа	Износ (потери массы) мг
	t, °C	τ, ч		
Борогидридный	200	3	9,8	104
	280	16	11,6	43
	400	1	11,2	68
Кислый диметилборановый	200	3	7,6	234*
	280	16	11,8	427*
	400	1	13,1	419*

* Осадки характеризуются наличием трещин.

Износостойкость не прошедших термической обработки бор – содержащих никелевых сплавов и гальванических никелевых покрытий, полученных, в частности, в сульфатном электролите, приблизительно одинаковая. Нагрев приводит к уменьшению износа Ni – В – осадков, который становится меньше износа прогретого никель – фосфора. Для термообработанных систем Ni – В в отличие от их фосфорсодержащих аналогов наблюдается прямая зависимость между износостойкостью и твердостью. Существенного улучшения механических характеристик (пластичности, твердости, износостойкости, коэффициента трения) можно достигнуть путем введения в Ni – В – осадки таллия в количестве 2 – 4% (табл. 9.18).

Таблица 9.18. Влияние таллия на механические свойства Ni – В покрытий (4% В) в исходном состоянии и после термической обработки.

Массовая доля Tl, %	Микротвердость, ГПа	Пластичность	Коэффициент трения	Объемный износ, 10 ⁻³ , мкм
0	7,1/7,7	Плохая	0,15/0,11	120/46
2	7,4/10,55	Удовлет./хорошая	0,12/0,09	30/7,5
4	7,7/10,2	Хорошая	0,12/0,09	38/8,1
6	7,3/8,9	Удовлетворительная	0,12/0,10	54/12,0
12	7,1/7,9	Плохая	0,14/0,12	75/32

*В числителе – исходное состояние, в знаменателе – после термической обработки.

Коэффициент трения скольжения Ni – В в парах с закаленной инструментальной сталью, чугуном или хромовым покрытием при

использовании смазки уменьшается с 0,36 – 0,44 до 0,1 – 0,13. Покрытиям Ni – В свойственны растягивающие внутренние напряжения, которые по величине (90 – 500 МПа) обычно выше, чем у покрытий Ni – Р. Внутренние напряжения увеличиваются со снижением количества бора в осадке. Так, для покрытий толщиной ~13 мкм, содержащих 4,3; 1,2 и 0,4% В, величины внутренних напряжений составляют 120, 310 и 480 МПа соответственно. Данные о химической стойкости Ni – В – покрытий приведены в табл. 9.19. Показатель K0 соответствует скорости коррозии менее 1×10^{-3} мм/год (очень высокая устойчивость), K1 – менее 5×10^{-3} мм/год (высокая устойчивость), K2 – менее 10×10^{-3} мм/год (устойчивость), K3 — более 10×10^{-3} мм/год (условная устойчивость), K4 – более 20×10^{-3} (отсутствие устойчивости).

Сталь, покрытая сплавом Ni – В, устойчива в растворах едких щелочей, хлорированных и других углеводородах, в растворах солей – окислителей (бихромат, перманганат) и обладает пониженной стойкостью в растворах аммиака и солей аммония. В неорганических и органических кислотах скорость коррозии составляет более 20×10^{-3} мм/год, поэтому покрытия Ni – В в этих средах использовать не рекомендуется. Термическая обработка сплавов при 200 или 350 °С либо вообще не влияет на скорость коррозии, либо способствует ее повышению. В связи с этим особого внимания заслуживают сведения о высокой коррозионной устойчивости Ni – В осадков, подвергнутых нагреву на воздухе при повышенных (>500 °С, преимущественно 600 – 650 °С) температурах. Стойкость этих сплавов обусловлена как образованием на границе раздела "покрытие – основа" достаточно толстых диффузионных зон с повышенной концентрацией бора, так и формированием на поверхности покрытий стеклообразной пленки из оксидов бора. Последнее объясняет также высокую стойкость борсодержащих сплавов против высокотемпературного окисления.

Защитные свойства Ni – В осадков при солевых испытаниях обычно сопоставимы с соответствующими характеристиками Ni – Р сплавов и существенно выше, чем гальванических никелевых покрытий. Так, покрытия с 1% В при толщине 2,5 мкм обеспечивают лучшую защиту в отношении стали, чем электроосажденный никель толщиной 25 мкм. Магнитные характеристики Ni – В покрытий указывают на то, что включение бора в никель приводит к резкому уменьшению значений максимальной и остаточной индукций. Сплавы с содержанием меньше 5,5% В независимо от температуры отжига являются ферромагнитными, в то же время покрытия с 6,4% В проявляют ферромагнетизм лишь после отжига в интервале от 200 до 300 °С. Коэрцитивная сила Ni – В осадков с 4 – 6% В составляет 6 – 7,6 кА/м и после нагрева может возрасти до 10,4 – 12,8 кА/м. Поверхность Ni – В покрытий в зависимости от состава раствора и условий процесса может иметь различный внешний вид: от матово-черной до блестящей. Обычно все факторы, приводящие к уменьшению скорости процесса, способствуют образованию менее шероховатых покрытий. В соответствии с этим гладкие полублестящие покрытия формируются при уменьшенной концентрации NaBH_4 и повышенном содержании TiNO_3 . Исключением из указанного правила является влияние температуры.

Таблица 9.19. Стойкость Ni – В покрытий (6% В) на стали в различных агрессивных средах (толщина покрытия 30 мкм, температура испытания 20°C)

Коррозионная среда	Продолжительность испытаний, сут.	Температура термообработки, °C	Скорость коррозии, 10 ⁻³ мм/год	Показатель коррозии
Ацетон, х. ч.	56	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0,5	K0
Этанол, 20% раствор	56	Без обработки	0,08	K0
		200	0,12	K0
Этиленгликоль	84	Без обработки	0,2	K0
		200	0,2	K0
		350	0,2	K0
Муравьиная кислота. концентрированная	21	Без обработки	90,0	K4
		200	75,0	K4
		350	71,0	K4
Аммиак, 25%, раствор	46	Без обработки	40,0	K4
		350	30,0	K4
Хлорид аммония, 5% раствор	60	Без обработки	24,0	K4
		200	18,0	K3
		350	25,0	K4
Нитрат аммония, 20% раствор	1,5	Без обработки	Растворение покрытия	K4
		200		K4
		350		K4
Сульфат аммония, раствор (800 г/л)	42	Без обработки	3,5	K1
		200	3,9	K1
Бензол (без серы)	56	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0	K0
Бутилацетат	56	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0,5	K0
Хлороформ	56	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0	K0
Уксусная кислота	20	Без обработки	84	K4
		200	97	K4
		350	124	K4

Формалин, 30% раствор	56	Без обработки	13	K3
		200	11	K3
		350	10	K3
Едкое кали или едкий натр, 50% раствор	60	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0	K0
Бихромат калия, 10% раствор	42	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0	K0
Перманганат калия, насыщенный раствор	42*	Без обработки	1,1	K1
		200	1,3	K1
		350	1,4	K1

Продолжение таблица 9.19.

Коррозионная среда	Продолжительность испытаний, сут.	Температура термообработки, °C	Скорость коррозии, 10 ⁻³ мм/год	Показатель коррозии
Цитрат натрия, 10% раствор	42	Без обработки	10	K3
		200	11	K3
		350	15	K3
Тиосульфат натрия, 25% раствор	60	Без обработки	6,0	K2
	28	200	6,2	K2
	60	350	5,9	K2
Ацетат никеля, 10% раствор	42	Без обработки	13	K3
		350	15	K3
Фенол технический	42	Без обработки	0	K0
		200	0	K0
		350	0,4	K0
Пиридин	84	Без обработки	0,3	K0
		200	0,5	K0
		350	0,4	K0
Фосфорная кислота, 85%	20	Без обработки	Растворение покрытия	K4
		200		K4
		350		K4
Серная кислота, 2% раствор	27	Без обработки	То же	K4
		200	То же	K4
		350	То же	K4
Четыреххлористый углерод	56	Без обработки	0	K0
		200	0,1	K0
		350	0,3	K0
Винная кислота, насыщенный раствор	42	Без обработки	3,4	K1
		200	7,5	K2
		350	9,6	K2
Лимонная кислота, насыщенный раствор	42	Без обработки	42	K4
		200	11,5	K3
		350	33	K4
Трихлорэтилен	56	Без обработки	0	K0
		200	0	K0

		350	0	K0
Четыреххлористый титан	42	Без обработки	0,8	K0
		200	0,6	K0
		350	0,4	K0

* Использовались кипящие растворы.

9.3.3. Никелевые покрытия.

Для химического никелирования применяется также способ нанесения покрытий с помощью соединений гидразина, а именно гидразин – гидрата, его сульфатов или хлоридов ($N_2H_4 \times H_2O$, $N_2H_4 \times H_2SO_4$, $N_2H_4 \times 2HCl$). Указанные восстановители позволяют осаждать практически чистые никелевые покрытия (97,1 – 99,5% Ni), не содержащие фосфора и бора. В табл. 9.20 приведены составы некоторых гидразиновых растворов. Процесс формирования покрытий осуществляют исключительно в щелочной среде; поэтому в состав всех растворов входят лиганды. Скорость процесса очень незначительна; при этом в хлоридных растворах она в большинстве случаев ниже (на 30 – 50%), чем в сульфатных. Для повышения скорости осаждения рекомендуется повышать температуру, используя автоклав, или вводить в раствор специальные добавки. Введение гептамолибдата аммония дает возможность не только увеличить скорость процесса, но также повысить стабильность раствора и улучшить коррозионную стойкость покрытий. Преимущество гидразинсодержащих систем состоит в том, что в растворе не накапливаются продукты окисления восстановителя. Это открывает дополнительные возможности для длительного ведения процесса при условии корректирования состава раствора.

Таблица 9.20. Гидразиновые растворы химического никелирования.

Состав раствора, условия процесса. (г/л)	Раствор				
	№1	№2	№3	№4	№5
Хлорид никеля	4,8	-	-	20	-
Сульфат никеля	-	35	-	-	30
Ацетат никеля	-	-	60	-	-
Гидразин – гидрат	32	10 0	10 0	-	-
Гидразин – сульфат	-	-	-	-	15
Гидразин – гидрохлорид	-	-	-	50	-
Винная кислота	-	50	-	-	-
Тартрат натрия	4,6	-	-	-	-
Сегнетова соль	-	-	-	40	-
Гликолевая кислота	-	-	60	-	-
Трилон Б	-	-	25	-	-
$[NH_3]/H_2O$, ч. по объему	-	-	-	-	1/2
Гептамолибдат аммония	-	15	-	-	-
pH	10	12,5	11	10	-
Температура, °C	95	90	90	85 – 90	160 *
Скорость, мкм/ч	-	-	12	4	0,4

*Осаждение в автоклаве.

Содержание газообразных примесей в Ni-осадках намного (1 – 2 порядка) выше, чем в Ni – Р сплавах. Термическая обработка не приводит к повышению твердости сплавов, а, напротив, вызывает ее снижение. Покрытия характеризуются повышенной хрупкостью, высокими значениями внутренних напряжений растяжения, значительной пористостью и недостаточной коррозионной устойчивостью. Высокотемпературный нагрев (760°C) значительно повышает пластичность осадков. Электрические и магнитные характеристики покрытий очень близки к аналогичным характеристикам чистого никеля.

Состав и свойства никелевых покрытий из гидразиновых растворов:

Состав, %	
Ni	97,1 – 99,5
H ₂	0,015 – 0,067
O ₂	0,090 – 0,463
N ₂	0,241 – 0,346
C	0,04
S	0,005
Цвет	От темно – серого, до коричневого
Плотность	8,5 (исходн.), 7,9 (760°C)
Твердость, ГПа	4,0 – 5,0 (исходн.), 2,75
Внутренние напряжения, МПа	147
Отражательная способность	В 2 раза выше, чем у Ni – Р
Коэрцитивная сила, кА/м	1,12 – 1,76
Намагниченность насыщения, Тл	0,048

9.4. Химическое кобальтирование. Условия получения покрытий.

В отличие от химического никелирования, которое можно проводить в кислой и щелочной среде, для восстановления кобальта благоприятна лишь щелочная среда. Для нанесения Со – Р и Со – В осадков применяют растворы, аналогичные по составу щелочным растворам никелирования. Помимо соли кобальта и восстановителя, в раствор практически всегда вводят лиганд, а часто буферное соединение и стабилизатор. Из лигандов наибольшее распространение получили цитраты, тартраты и аммиак, однако применяют также этилендиамин, малоновую и этилендиаминтетрауксусную кислоты, другие окси – карбоновые и дикарбоновые кислоты, амины. В борогидридных растворах с цитратом и тартратом можно получать покрытия при пониженных значениях температуры, рН и низких концентрациях ионов кобальта. В качестве буферирующих добавок чаще всего используют сульфаты и хлориды аммония, а также борную кислоту. Оптимальная концентрация солей аммония 25 – 50 г/л; большее количество этих солей приводит к уменьшению скорости процесса. Борная кислота в присутствии цитратов и тартратов может образовывать с кобальтом смешанные комплексы и в щелочных растворах проявлять ускоряющее действие. Хотя растворы кобальтирования обычно меньше склонны к самопроизвольному разложению, чем растворы химического никелирования, в их состав иногда вводят стабилизаторы, например тиомочевину, тиацетамид,

сульфиты, соединения кадмия, селена и др. Значение pH для гипофосфитных и амин – борановых растворов обычно составляет 8 – 10, для борогидридных 12 – 14. Недавно разработаны кислые растворы химического кобальтирования, позволяющие наносить покрытия Co – В с помощью ДМАБ в области pH = 5÷6 с высокой (до 13 мкм/ч) скоростью. Скорость процесса кобальтирования, как правило, ниже скорости осаждения никелевых покрытий и при повышении температуры подчиняется экспоненциальной зависимости. В гипофосфитных растворах при изменении pH, а также концентрации восстановителя и соли кобальта она проходит через максимум, величина и положение которого определяются составом раствора и условиями проведения процесса. В табл. 9.21 и 9.22 представлены примеры составов растворов химического кобальтирования с использованием в качестве восстановителя гипофосфита, борсодержащих соединений и гидразина. Наибольшее применение среди гипофосфитных систем нашел раствор № 1, позволяющий осаждать блестящие Co – P покрытия с хорошими магнитными свойствами.

Таблица 9.21. Гипофосфитные растворы химического кобальтирования.

Состав и условия процесса	Раствор							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Хлорид кобальта	30	30	30	-	-	27	34,5	-
Сульфат кобальта	-	-	-	23	23	-	-	-
Сульфамат кобальта	-	-	-	-	-	-	-	47
Гипофосфит натрия	20	20	20	21	21	9	20	64
Цитрат натрия	100	35	-	-	130	90	20	77
Сегнетова соль	-	-	200	-	-	-	-	-
Тартрат натрия	-	-	-	102	-	-	-	-
Малоновая кислота	-	-	-	-	-	-	5,4	-
Глицин	-	-	-	-	-	-	-	23
Хлорид аммония	50	50	50	-	-	45	-	-
Сульфат аммония	-	-	-	80	-	-	66	-
Борная кислота	-	-	-	-	31	-	-	-
pH	9 – 10	9 – 10	9 – 10	9 – 10	9*	7,7 – 8,4	9	10,5*
Температура, °C	90 – 92	90	90 – 92	90	90	75	80	80
Скорость, мкм/ч	3 – 10	До 15	7,6	16	15	0,3 – 2	-	15**

Таблица 9.22. Растворы химического кобальтирования с борсодержащими восстановителями и гидразином.

Состав и условия процесса	Раствор						
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Хлорид кобальта	14	20	10	73	-	-	-
Сульфат кобальта	-	-	-	-	30	13,2	25
Гидразин – гидрат	90	-	-	-	-	-	-
Борогидрид натрия	-	1,0	0,5	6,0	-	-	-
Диметиламин – боран	-	-	-	-	4	4,4	4
Ацетатный буфер	-	-	-	-	-	0,25*	-
Трилон Б	-	-	35	-	-	-	-
Цитрат натрия	-	100	-	-	80	-	-
Сегнетова соль	12	-	-	-	-	-	-

	0						
Янтарнокислый натрий	-	-	-	-	-	-	25
Этилендиамин (50%)	-	60	-	-	-	-	-
Хлорид аммония	-	10	-	61	50	-	-
pHСульфат натрия	-	-	-	-	-	-	15
Аммиак (25%), мл/л	-	-		200	60	-	-
Едкий натр	-	40	40	-	-	-	-
pH	11,8	14	-	-	9	5,2	5,0
Температура, °C	95	60	92	-	80	75	70
Скорость, мкм/ч	4,5	5 – 6	1	25/2 ч	5*	2	13

* В мг/(см²×ч), ** В моль/л

Состав, структура и свойства покрытий.

Количество фосфора и бора в Со – Р и Со – В покрытиях составляет от 1 до 7%. Содержание фосфора существенно зависит от состава раствора (табл. 9.23). Осадки Со – В (1,7% В) включает также 0,97% С и 0,05% N₂, а системы с 4,0% В содержат 500 мл/100 г Н₂. Покрытия, в исходном состоянии представляют собой твердый раствор замещения фосфора (в случае использования гипофосфита) и внедрения бора (в случае применения борсодержащих восстановителей) в гексагональном α-Со. Со – Р-сплавы при содержании в них фосфора, не превышающем 6 %, характеризуются кристаллическим строением, а осадки Со – В даже при 4% В наряду с кристаллической фазой содержат фазу с жидкоподобной аморфной структурой. В Со – Р системах обнаруживается преимущественная ориентация кристаллов — текстура, направление и степень совершенства которой зависят от условий их получения и содержания в них фосфора. На шлифах поперечного среза покрытий выявляется четкая столбчатая структура, направленная перпендикулярно поверхности основы, а также слоистость, характерная для Ni – Р покрытий.

Таблица 9.23. Влияние раствора на содержание фосфора в Со – Р покрытиях (pH 8,2, температура 92°C)

Номер раствора	Концентрация, г/л					Массовая доля Р в Со – Р покрытии, %
	Хлорид кобальта	Гипофосфит натрия	Цитрат натрия	Лимонная кислота	Хлорид аммония	
1	36	16	70	-	30	2,3
2	18	20	90	10	30	3,8
3	30	30	100	-	50	5,3
4	36	50	90	10	30	6,0

В процессе термической обработки в кобальтовых покрытиях протекают необратимые структурно-фазовые превращения, связанные с перераспределением атомов в решетке исходного α-твердого раствора, его распадом и выделением фазы фосфида Со₂Р при температурах 350 – 550°C (Со – Р сплавы) и фаз боридов Со₃В и Со₂В в области температур 215 и 425 – 460°C соответственно (Со – В осадки). При нагреве покрытий количество остающегося водорода в них резко уменьшается и уже при 300°C остается 20 – 40 мл/100 г.

На начальной стадии превращений (до 200°C) основным источником выделяемого водорода, по-видимому, является атомарный водород,

адсорбированный по границам зерен и в местах структурных несовершенств решетки твердого Со – В – Н – раствора.

Высокотемпературный нагрев кобальтовых систем также приводит к интенсивному протеканию взаимной диффузии металла основы и покрытия. Например, термическая обработка при 800 °С вызывает проникновение атомов железа из основы в Со – Р – покрытие на глубину 15 – 20 мкм; одновременно с этим происходит диффузия атомов кобальта и фосфора в железо основы с образованием переходного слоя. Наибольший интерес из всех свойств кобальтовых покрытий представляют их магнитные характеристики, которые можно широко варьировать путем изменения условий образования осадков, а также термической обработкой. Коэрцитивная сила Со – Р пленок увеличивается с повышением концентрации гипофосфита и рН раствора, снижением его температуры, а также с уменьшением толщины осадка. Остаточная магнитная индукция возрастает при увеличении концентрации соли кобальта и уменьшении концентрации гипофосфита в растворе, а также при снижении толщины пленки. В табл. 9.24 даны сведения о магнитных характеристиках Со – Р пленок различного состава и толщины.

Таблица 9.24. Магнитные характеристики Со – Р пленок.

Температура раствора, °С	Коэрцитивная сила, кА/м	Остаточная магнитная индукция	Прямоугольность петли гистерезиса	Содержание фосфора, %	Толщина пленки, нм
50	80 – 96	0,08	-	5,0 – 5,8	60 – 80
75	51,2 – 64,0	0,7 – 1,0	0,75 – 0,90	2,0 – 2,4	900 – 3000
80	9,2 – 27,5	1,16 – 1,46	0,65 – 0,79	2	460 – 540
92	0,08 – 0,88	1,10 – 1,47	0,93 – 1,0	1,0 – 1,5	120 – 650

Твердость Со – Р и Со – В покрытий в исходном состоянии примерно одинаковая и в зависимости от условий процесса лежит в широком интервале значений: 2,7 – 7,5 ГПа. В отличие от Ni – Р и Ni – В – покрытий твердость кобальтовых сплавов возрастает с повышением в них содержания неметаллического компонента. Более высокая по сравнению с гальванически получаемым кобальтом (3,3 – 4,5 ГПа) твердость в основном связана с наличием напряжений, вызванных включением фосфора или бора в решетку кобальта. После термической обработки твердость фосфорсодержащих покрытий составляет 7,1 – 10,7, а борсодержащих 8,0 – 12,7 ГПа. Увеличение твердости обусловлено дисперсионным твердением, а также собственной высокой твердостью (до 11,5 ГПа) выделяющихся фосфидов и боридов. Износостойкость Со – Р – покрытий близка к износостойкости Ni – Р-сплавов. Коррозионнозащитное действие Со – В – осадков несколько ниже, чем осадков Ni – Р; однако первые обеспечивают лучшую защиту от краевой коррозии. Для повышения коррозионной стойкости эффективна двухслойная композиция, состоящая из слоя Ni – Р (толщиной 7,5 мкм) и слоя Со – В (толщиной 2,5 мкм), обеспечивающая защиту сталей в результате синергического эффекта. При толщинах 15 мкм Со – Р осадки менее пористые, чем электролитические покрытия. На внешний вид и шероховатость покрытий большое влияние оказывают природа и концентрация лиганда, а также температура раствора. Шероховатость Со – Р – пленок, полученных из цитратных растворов, меньше, чем пленок, осажденных из тартратных растворов. При использовании растворов одного и того же состава внешний вид покрытий, получаемых при

больших скоростях в условиях более высоких температур, как правило, хуже, чем в случае низких скоростей осаждения.

9.5. Применение химических покрытий.

Наибольшее распространение химически восстановленные металлы получили в качестве твердых, износостойких и антикоррозионных систем в машино- и приборостроении, нефтяной и газовой промышленности, а также в судостроении, самолетостроении, химической, текстильной и полиграфической промышленности. Покрытия наносят на дизельные втулки, коленчатые валы, инжекторы, поршни цилиндров, детали редукторов, на сопла паровых и газовых турбин, турбинные вентили, оси подшипников, валы для офсетной печати, вакуумные насосы, болты, на пресс-формы для стеклянных и пластмассовых изделий, емкости для хранения и транспортировки химически чистых продуктов и агрессивных реагентов. В последние годы значительно возросло применение покрытий, полученных методом химического восстановления в качестве функциональных систем, в электронике, радиотехнике и др. Их используют при изготовлении волноводов, шаблонов (фотомасок) для засвечивания фоторезиста, производстве полупроводниковых приборов, печатных схем (соединительные контакты, металлизация сквозных отверстий), телевизионных цветных кинескопов, для получения пленок, обладающих специфическими магнитными свойствами для звуко- и видеозаписывающих устройств, при изготовлении быстро переключающихся дисков памяти компьютеров, при защите радиотехнической аппаратуры от электромагнитного высокочастотного излучения, выделяемого при работе телевизионных установок, радаров и других устройств, для декоративной и функциональной металлизации пластмасс. Покрытия Ni - В с малым (<1 %) содержанием бора могут быть использованы для частичной или полной замены покрытий из золота и других драгоценных металлов. Расширяется использование химически восстановленных металлов при изготовлении интегральных схем, где они, помимо барьера, предотвращающего диффузию меди и никеля в золото, могут служить и для защиты от коррозии. Потребность в металлических слоях на керамических субстратах, характеризующихся хорошей адгезией и паяемостью, а также улучшенными электрическими свойствами и достаточной твердостью, удовлетворяется покрытиями из сплава никель - бор и тройными сплавами на его основе. Хорошие результаты достигнуты и при металлизации этим способом титаната бария и Al_2O_3 . Рекомендован способ финишной обработки часов и миникалькуляторов, состоящий из непосредственного (без активации) нанесения сплава Ni - Sn - В на поверхность меди и последующего осаждения на нем слоя Ni - Р или Ni - В толщиной 40 - 90 мкм. Защищенные таким образом детали затем покрывают золотом иммерсионным способом. Высокая устойчивость покрытий в отношении гексафторида урана позволяет применять их в ядерных энергетических установках. По данным американского общества гальванотехников, применение химических никелевых покрытий в различных отраслях промышленности характеризуется следующим распределением, в %: электроника 25, авиационная промышленность 9, нефтяное и газовое оборудование 9, машиностроение 10, насосы и вентили 10, металлизация пластмасс 9, автомобильная промышленность 5, санитарно-техническое оборудование 5; при этом в первых трех областях наблюдается наиболее быстрый рост применения химических покрытий. Химические покрытия имеют преимущества перед

электролитическими, в настоящее время более дешевыми, в случае изделий сложной конфигурации, позволяя полностью покрывать поверхность при меньшем расходе металла. При наличии в изделии узких зазоров и отверстий гальванический метод вообще не пригоден. Существенные преимущества имеют химические покрытия при финишной обработке изделий с тускими поверхностями или с элементами поверхности, требующими высокой твердости. Возможно, в будущем твердый хром окажется на 70% замененным сплавом Ni – В, который менее склонен к эрозии, а получение его менее трудоемко.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 9.1. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М. Изд-во АН СССР, 1960.
- 9.2. Горбунова С. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1968. Т. 3. С. 6.
- 9.3. Горбунова К. Л., Никифорова А. А., Садаков Г. А. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования. М.: Наука, 1974.
- 9.4. Safranek W. И. Properties of Electrodeposited Metals and Alloys. New-York: Elsevier Publishing Co, Inc. 1974.
- 9.6. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975.
- 9.6. Шалкаускас М. Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977
- 9.7. Горбунова С. М. Иванов М. В. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 12.
- 9.8. Lowenheim F. A. Electroplating. New-York: Mc Craw-Hill Book Co, 1978.
- 9.9. Горбунова К. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. № 2.
- 9.10. Besenyei G. Korszen. T. Technologiak. 1980. V. 8, № 6.
- 9.11. Иванов М. В. Обмен опытом в радиопромышленности. 1984. Вып. 2.

Л. Я. Попилов «Советы заводскому технологу» 1975 г.

Составы для химического (контактного) нанесения металлических покрытий.

Химическое (контактное) нанесение металлических покрытий – процесс, представляющий значительный технологический интерес, так как в отличие от гальванического способа нанесения металлопокрытий он протекает без пропускания электрического тока через ванну и позволяет наносить металлические покрытия также и на поверхность неметаллических деталей и изделий. Вместе с тем возможности химического нанесения металлопокрытий по ассортименту наносимых металлов и сплавов ограничены, а свойства получаемых осадков иногда ниже свойств осадков, полученных гальваническим путем. К настоящему времени наиболее проверены практически составы и условия химического осаждения меди и никеля на металлы и никеля, серебра и меди – на пластмассы. Сведения об этих составах и являются в основном предметом рассмотрения в данной главе. Покрытия другими металлами и сплавами проводятся реже, но некоторые сведения о соответствующих составах приводятся здесь.

Меднение.

Нанесению медных, так же как и других покрытий должны

предшествовать тщательная очистка и обезжиривание покрываемой поверхности, а по окончании процесса, перед сушкой – интенсивная промывка.

Составы для меднения металлических поверхностей (г/л):

1. Медь сернокислая 80 – 100; едкий натр 80 – 100; натрий углекислый до 30; никель хлористый 2 – 4; сегнетова соль 150 – 180; формалин 40% 30 – 35 мл/л.
2. Медь сернокислая 6 – 10; едкий натр 8 – 10; натрий углекислый 2 – 4; никель хлористый 2 – 4; сегнетова соль 40 – 50; формалин 40% 8 – 10 мл/л; селен 0,8 – 1,0 мг/л. $t = 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 12,2 - 12,5$
3. Гуминовая кислота 1,6 – 1,8; медь сернокислая 20 – 60; едкий натр 20 – 60; натрий углекислый 15 – 35; сегнетова соль 80 – 200; формалин 40 % 25 – 70 мл/л. $t = 18 - 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 12,4$.
4. Аммиак водный 25% 90 – 150 мл/л; борогидрид натрия 0,5 – 1,5; медь сернокислая 7 – 11; едкий натр 9 – 12; сегнетова соль 20 – 40; $t = 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 13 - 13,3$; скорость осаждения $Q = 4$ мкм/ч.
5. Диэтилдитиокарбамат натрия 1 – 10 мг/л; медь сернокислая 35 – 70; едкий натр 50 – 75; сегнетова соль 170 – 200; формалин 40% 20 – 30 мл/л. $t = 20 - 25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 12 - 13$; $Q = 0,5$ мкм/ч.
6. Медь сернокислая 25 – 35; едкий натр 40 – 50; натрий углекислый 25 – 30; сегнетова соль 150 – 170; спирт этиловый 5 – 10; тиосульфат натрия 2 – 3 мг/л; формалин 40% 20 – 25 мл/л; $\text{pH} = 11,5 - 12$; $Q = 3$ мкм/ч.
7. Медь сернокислая 14 – 12; едкий натр 9 – 7; натрий углекислый 4 – 3; никель хлористый 4 – 3; сегнетова соль 45 – 50; тиосульфат натрия 1 – 2 мг/л; формалин 40% 40 – 52 мл/л.
8. Глицерин 90 – 110; катапин 5% до 2,5 мл/л; медь сернокислая 90 – 100; едкий натр 90 – 110; натрий углекислый – до 30; формалин 40% 35 – 40 мл/л
9. Медь сернокислая 10 – 50; едкий натр 10 – 30; сегнетова соль 40 – 70; формалин 40% – 15 – 25 мл/л.
10. Медь сернокислая 8 – 50; серная кислота 8 – 50
11. Калий виннокислый 115; медь сернокислая 63; натрий углекислый 143.

Растворы для меднения пластмасс:

Особенностью операций химической металлизации пластмасс является необходимость предварительной активации их поверхности (см. п. 8 этой главы). Составы для меднения поверхностей пластмасс (г/л):

	А	Б
Глицерин, мл	250	200
Едкий натр, 20%,	140	112
мл	0	0

Глицерин смешивают с едким натром и при сильном перемешивании добавляют карбонат меди до полного растворения. Раствор А нужно готовить не менее чем за 24 ч до использования. С ним можно непрерывно работать 8 ч без корректировки. Раствор Б – для работы менее 8 ч. Для меднения к 100 мл состава А или Б добавляют 15 мл 35 – 40% формальдегида. Длительность меднения – 10 – 12 мин.

2. Раствор для меднения пластмасс под последующее гальваническое покрытие.

Раствор А: медь сернокислая – 50 г; никель хлористый – 12,5; гидразин сернокислый – 37,5;

вода – до 1000.

Раствор Б: едкий натр – 37,5; сегнетова соль – 150; натрий углекислый – 12,5; вода – до 1000.

Для работы составы А и Б смешивают 1 : 1. Меднение во вращающихся барабанах. Предварительная сенсibilизация хлористым оловом и активация хлористым палладием (см. п. 8 этой главы).

3. Четырехкомпонентная смесь для меднения стекла и пластмасс.

А – 15 – 20% раствор сернокислой меди; Б – 25% раствор аммиака; В – 2% раствор сернокислого гидразина; Г – 20% раствор едкого натра. К раствору А, добавляют раствор Б до растворения осадка. Смешивают сначала с В, затем с Г. Соотношение А : Б : В : Г = 1,5 : 0,5 : 3,5 : 1. Зеркальное покрытие получают при 40°C за 3 мин.

4. Раствор для меднения пластмассы под последующее гальваническое меднение (г/л).

Раствор А: медь сернокислая 35; сегнетова соль 173; едкий натр 52; вода до 1000.

Раствор Б: формальдегид – сульфоксилат цинка 200 г; вода до 1000. А : Б – 1:1.

Длительность меднения 30 – 40 мин.

5. Раствор для меднения отверстий в фольгированном диэлектрике СФ для печатных плат.

Медь сернокислая 100; едкий натр 100; сегнетова соль 170; натрий углекислый 30;

спирт этиловый 50 мл/л; спирт поливиниловый 50 мл/л; формалин 40% 35 – 40 мл/л;

формалин 40% 35 – 40 мл/л; Осаждение при вибрации 20 – 25 мин. Q=7 – 9 мкм. Предварительная обработка 10% ОП – 10 или ОП – 7; t = 1 – 2 мин.

6. Раствор для электропроводящего подслоя на диэлектриках.

Калия – натрия тартрат 25; медь сернокислая 5; едкий натр 7; формалин 40% 10.

pH = 12,8; Q = 0,9 – 1 мкм/ч,

7. Раствор для металлизации печатных плат.

Калия-натрия тартрат – 50; медь сернокислая – 10; едкий натр – 10; формалин 40% – 10.

pH = 12,9.

8. Покрытие повышенной адгезии к гладкой основе.

Калия – натрия тартрат 22,5; медь сернокислая 7; едкий натр 4,5;

натрий углекислый 2; никель хлористый 2; формалин 40% 26; pH = 12,1; Q = 0,4 мкм/ч.

9. Раствор повышенной концентрации.

Калия - натрия тартрат 142; медь серноокислая 29; едкий натр 42; натрий углекислый 9; трилон Б 12; триэтаноламин 5; формалин 40% 167; рН = 11,5; Q = 8 мкм/ч.

Покрытие темного цвета. Стабильность раствора невысока.

10. Стабильный раствор для меднения.

Глицерин 100; медь серноокислая 100; едкий натр 100; натрий углекислый 10;

триэтаноламин 10; формалин 40% 40; Q = 6 - 10 мкм/ч.

11. Раствор для меднения пластмасс.

Медь серноокислая 10; формалин 40% 20 мл/л; трилон Б 30; тринатрийфосфат 15

рН = 12 - 13.

12. Раствор для металлизации пластмасс

Медь серноокислая 10; натрия - калия тартрат 22; аммиак 25% 140 мл/л; едкий натр 10; боргидрид натрия 1 - 3; рН = 13,25; Q = 3 мкм/ч при 20°C.

13. Состав для аэрозольного нанесения меди (моль/л):

А - ацетат меди (II) 0,17; Б - гидразингидрат 15; едкий натр 0,35. Скорость истечения раствора - 22 мл/мин. Поверхность стекла предварительно активируют серебром.

14. Состав для получения медных печатных схем на пластиках, стекле, ферритах;

	А	Б
Сульфат меди	5	80
Едкий натр	7	80
Натрия - калия тартрат	4 0	40 0
Формалин 40%	1 0	80

А - для погружения; Б - для разбрызгивания.

15. Состав для аэрозольного нанесения меди.

А - формалин 37% 80 мл/л; Б - медь серноокислая 80; калия - натрия тартрат 80;

едкий натр 80. За 25 - 30 с на поверхности, нагретой до 95°C, - покрытие 0,8 мкм.

Ниже 65°C процесс прекращается.

Таблица 15.1 Назначение растворов для химического меднения.

Назначение	№ состава
Получение печатных схем	5, 6, 7, 14
Меднение пластмасс	1 - 15
Меднение стекла	3, 6, 8, 14
Меднение отверстий в печатных платах	5, 7
Меднение ферритов	14

Растворы для химического меднения, как правило, недостаточно стойки. Ниже приводится ряд рецептов стабилизированных, более устойчивых и долговечных составов (г/л).

1. Медь сернокислая 7,5; едкий натр 20; натрий цианистый 500 мг/л; трилон Б 15;
формалин 40% 40 мл/л.
2. Медь сернокислая 7,5; едкий натр 5; натрий цианистый 20 мг/л; трилон Б 15;
формалин 40% 6 мл/л.; $Q = 0,5$ мкм/ч при $t = 55^{\circ}\text{C}$.
3. Медь сернокислая 10; едкий натр 3; сукцинонитрил 20 мг/л; тиомочевина 0,02 мг/л;
трилон Б 20; формалин 40% 6 мл/л.
4. Медь сернокислая 18; едкий натр 25; натрий серноватистокислый 19 мг/л
натрия - калия тартрат 85; натрий углекислый 40; формалин 40% 100 мл/л;
этиловый спирт 3 мг/л.
5. Медь сернокислая 25 - 35; едкий натр 40 - 50; натрий серноватистокислый 2 - 3 мг/л;
калия - натрия тартрат 150 - 170; натрий углекислый 25 - 30;
формалин 40%-ный 20 - 25 мл/л; этиловый спирт 5 - 10 мг/л.
6. Глицерин 50; медь сернокислая 50; едкий натр 50; натрий серноватистокислый 5 мг/л;
натрия - калия тартрат 170; натрий углекислый 30; формалин 40% 100 мл/л.
 $Q = 5 - 10$ мкм/ч.
7. Медь сернокислая 35 - 70; едкий натр 50 - 75; натрий диэтилдитиокарбамат 1 - 10 мг/л;
натрия - калия тартрат 170 - 200; формалин 40% 20 - 30 мл/л. $Q = 3$ мкм/ч.
8. Медь сернокислая 10; едкий натр 16; натрия - калия тартрат 16; параформ 8;
роданин 5 мг/л.
9. Дихинолин 10 мг/л; медь сернокислая 5; едкий натр 30; натрия - калия тартрат 150;
натрий углекислый 20; формалин 40% - 100 мл/л. $Q = 6$ мкм/ч.
10. Калия селенит 100 мг/л; медь сернокислая 10; едкий натр 15; трилон Б - 20;
формалин 40% 9 мл/л.
11. Медь сернокислая 10; едкий натр 24; натрия - калия тартрат 24;
селеноцианоуксусная кислота 3 мг/л; формалин 40% 12 мл/л.
12. Калия - натрия тартрат 34; едкий натр 10; медь сернокислая 7;
углекислый натрий 6;
формалин 40% 50 мл.
13. Медь сернокислая 7,5; калия - натрия тартрат 30; едкий натр 10 - 30;
формалин 40% 20 мл.

2. Никелирование.

Химическое никелирование — наиболее широко применяемый и хорошо

изученный из всех процессов химического осаждения металлов. Ниже представлены составы растворов, используемых для этой цели.

1. Никель хлористый 30 г; гипофосфит натрия 10; лимоннокислый натрий 10; вода до 1000.

$Q = 0,005$ мм/ч при 85°C . Предварительная подготовка: очистка хромовой смесью, промывка, сенсibilизация в хлористооловянном растворе, активирование хлоридом палладия (см. п. 8). Применим для никелирования любых неметаллических материалов.

2. Уксуснокислый никель 20 - 25; гипофосфит натрия 25 - 30; глицин 15 - 20 или лейцин 8.

$t = 95 - 98^{\circ}\text{C}$, 1 дм^2 поверхности на 1 л раствора. Корректировать через 1 ч.

$Q = 18 - 24$ мкм/ч.

3. Сернокислый никель 10; пирофосфат натрия 30; гипофосфит натрия 30; бифторид аммония 20 - 30; $\text{pH} = 9 - 9,5$; $t = 70 - 75^{\circ}\text{C}$; $Q = 11 - 12$ мкм/ч.

Корректирование еже часно, фильтрование и добавка: 2,5 г/л сернокислого никеля; 8 г/л гипофосфита натрия, 20% раствор едкого натра - до $\text{pH} = 9 - 9,5$. Предварительное обезжиривание (г/л): едкий натр 10;

4. Растворы для никелирования титановых сплавов ВТ1, ВТ2, ВТ5. Предварительная подготовка — по одному из следующих вариантов:

А - химическое активирование в растворе; плавиковая кислота 40% 200 г; металлический цинк 100 г; этилен - гликоль 800 мл. $\text{pH} = 1$, $t = 18 - 20^{\circ}\text{C}$; $\tau = 1 - 2$ мин.

Б - глубокое травление: серная кислота 60%. $t = 60 - 80^{\circ}\text{C}$. $\tau = 15$ мин.

В - травление в растворе: плавиковая кислота 48% 185 мл/л; азотная кислота 70% 8,6 мл/л. Затем глубокое травление в соляной кислоте (1,19) при $18 - 20^{\circ}\text{C} - 1$ ч.

Г - катодная обработка в соляной кислоте (1,19). При $D_k = 2 - 10 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 120$ мин и при $D_k = 20 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 60$ мин; $t = 18 - 20^{\circ}\text{C}$. Раствор А травливает 5 - 6 мкм в минуту; раствор Б, В - 8 - 10 мкм за 40 мин (при необходимости сохранения точных размеров - не рекомендуются); Г - сохраняет точные размеры. После травления ведут химическое никелирование из растворов (г/л):

А - уксуснокислый никель 15; гипофосфит натрия 10; $\text{pH} = 4 - 4,5$; $t = 90 - 92^{\circ}\text{C}$.

Б - сернокислый никель 30; гипофосфит натрия 10; уксуснокислый натрий 10. $\text{pH} = 4 - 4,5$;

$t = 90 - 92^{\circ}\text{C}$. Максимальная скорость осаждения в растворе А - 15,5 мкм за 45 мин при $\text{pH} = 5$ и $t = 99^{\circ}\text{C}$.

Таблица 15.2 Назначение растворов для химического никелирования.

Назначение	№ состава
Никелирование алюминия и его сплавов	2
графита	1
кварца	1
карбидов	1
магниевых сплавов	3
пластмасс	1
полупроводников	1
титана и его сплавов	1, 4

Хорошая стабилизация как кислых, так и щелочных растворов для никелирования достигается добавкой в них уротропина (гексаметиленetetрамина) в количестве 0,5 – 3 г/л и ведением процесса при $t = 87 - 102^{\circ} \text{C}$. Приготовление раствора производят в емкости, заполненной на 7г объема водой. Все компоненты, кроме гипофосфита натрия, растворяют при перемешивании в любой последовательности. Уротропин растворяют непосредственно в растворе. Гипофосфит натрия растворяют отдельно и вводят в раствор. После этого в щелочные растворы вводят аммиак, а в кислые – кислоту для доведения до нужной рН. Раствор доводят до рабочего уровня, нагревают до $t = 87 - 102^{\circ} \text{C}$, после чего он готов к употреблению.

3. Цинкование и кадмирование.

Химическое цинкование находит заметное практическое применение не только как самостоятельное покрытие, но и как подслоя, облегчающий последующее гальваническое нанесение других металлов на легкоокисляющиеся металлы, например алюминий. Подобная обработка, называемая цинкатной, проводится обычно в щелочных растворах цинковых соединений.

Химическое (контактное) получение прочно сцепленных с основой мелкокристаллических осадков цинка, в частности на сплавах титана, достигается применением раствора, содержащего следующие компоненты (г/л):

сернистый цинк 10 – 20; лимоннокислый натрий 75 – 95; фтористый аммоний – 120 – 150; столярный клей – 0,3 – 0,5.

Процесс ведут при температуре $18 - 25^{\circ} \text{C}$ и $\text{pH} = 5,5 - 6,0$ в течение 1 – 3 мин. Поверхность покрываемых деталей перед контактным цинкованием готовят обычным способом: обезжиривают, травят в смеси плавиковой и азотной кислот. Раствор готовят путем последовательного растворения всех компонентов, pH раствора доводят после введения фтористого аммония добавлением аммиака до 5,5 – 6,0.

На сплавах титана осаждается тонкая пленка цинка, которая имеет прочное сцепление с основой и служит подслоем для нанесения гальванических и химических покрытий. Прочность сцепления химического никелевого покрытия, нанесенного по пленке цинка, осажденного контактным способом, составляет 7 – 9 кгс/мм².

Кадмиевые покрытия, равномерные по толщине, блестящие, мелкокристаллические, прочно сцепляемые с основой, можно получать как на медной, так и на стальной основе из раствора, содержащего хлористый кадмий (25 – 30 г/л), в который вводят (г/мл/л):

этилендиамин основной 20 % 289 – 290; хлористый аммоний 40 – 45; едкий натр 40 – 45; борогидрид натрия 2 – 2,5; триэтиленгликоль 50 – 55; ПАВ «Прогресс» 0,2 – 0,25.

Восстановление ионов кадмия до металла из водного раствора его соли в присутствии комплексообразователя – этилендиамина, буферизирующей добавки – хлористого аммония, ускорителя – триэтиленгликоля осуществляется борогидридом натрия. При изготовлении раствора в небольшом количестве воды растворяют навеску соли кадмия, затем вводят этилендиамин, хлористый аммоний, триэтиленгликоль, смачивающее вещество «Прогресс». В отдельной емкости растворяют навеску едкого натра. После охлаждения раствора щелочи вводят навеску борогидрида натрия и помещают до полного растворения последнего. Затем смешивают предыдущие растворы и добавляют воды до требуемого

объема. Покрытия производят в контакте с более отрицательным металлом – алюминием или магнием (для сдвига потенциала восстановления ионов кадмия), который применяется в виде подвесного приспособления. Основное требование к подвеске – обеспечить жесткий контакт с деталью.

Температура осаждения 80 – 90°C; pH – до 14; Q = 14 – 15 мкм/ч. Получение кадмиевого осадка повышенного качества при химическом (контактном) кадмировании достигается тем, что в состав раствора вводят трилон Б, сегнетову соль, гипофосфит калия, хлорид алюминия, сульфокислоту о-крезола, а также условиями проведения процесса. Процесс проводят в растворе состава (г/л):

хлорид кадмия 6 – 30; трилон Б 36 – 180; сегнетова соль 80 – 180; гипофосфит калия 1 – 100; хлорид алюминия 1 – 12; едкий натр – 100 – 300; сульфокислота о-крезола – 1 – 2 мм/л при температуре 106 – 109° С в щелочной среде. Перед покрытием детали травят в 10 – 15% соляной кислоте при 50 – 80°C. Для приготовления раствора сначала готовят титрованный раствор хлорида кадмия с Т – 0,6 г/мл, раствор трилона Б — с Т – 0,3625 – 0,38 г/мл, раствор сегнетовой соли с Т – 0,8 г/мл и раствор гипофосфита калия с Т – 0,5 г/мл.

Раствор для химического кадмирования готовят путем приливания к раствору соли кадмия трилона Б, раствора алюминиевой соли, сегнетовой соли, едкого натра и сульфокислоты о-крезола. Полученный раствор нагревают до 106 – 109° С. Гипофосфит вводят в раствор перед загрузкой деталей. Раствор корректируют 10 – 15% раствором едкого натра с растворенным в нем гипофосфитом в количестве 10 – 15 г на 1 л раствора. Толщина кадмиевого покрытия 7 – 8 мк/ч, микротвердость – 15,2 кгс/мм².

При нанесении покрытий, например, на медь и ее сплавы необходим кратковременный контакт с отрицательным металлом (железом, цинком, алюминием).

4. Лужение (оловянирование)

Составы растворов для лужения (г).

1. Олово хлористое 10; кислый виннокислый калий 20; вода 1000. Лудят погружением или поливом.

2. Олово хлористое 20; натрий молочнокислый 200; вода 1000.

3. Олово хлористое 10; сернокислый алюминий – аммоний (квасцы) 300; вода 1000.

4. (г/л). Тиомочевина 40 – 45; олово двуххлористое 8; серная кислота 30 – 40; t = 18 – 25°C;

τ = 15 – 30 мин; перемешивание обязательно. Отношение поверхности детали (см²) к объему раствора (см³) = 1 : 6.

Алюминиевые изделия обезжиривают в органическом растворе, после чего обрабатывают в течение 5 мин при 70° С в растворе, содержащем по 56 г/л углекислого и фосфорнокислого натрия, а затем в течение 30 с – в разбавленной 1 : 1 азотной кислоте, и после промывки — в течение 20—60 с в растворе следующего состава (г/л):

5. Станнат натрия 20 – 80; пирогосфат калия 30 – 120; щавелевокислый аммоний 10 – 20; едкий натр 1,5 – 7. Кислотность приготовленного раствора доводят до pH = 12,8 натриевой щелочью. Температуру рабочего раствора поддерживают в интервале от 20 до 40° С. После обработки изделий их без промывки погружают под ток в пирогосфатный электролит меднения с добавкой щавелевокислого аммония или в пирогосфатный электролит для нанесения желтой оловянистой бронзы.

6. Хлористое олово 5 - 15; трилон Б 15 - 25; лимоннокислый натрий 25—50; pH = 2 - 6;
 $t = 70 - 90^{\circ}\text{C}$; в контакте с магнием или алюминием; $Q = 7 - 10$ мкм/ч. Раствор готовят путем растворения в воде при температуре $80 - 90^{\circ}\text{C}$ трилона Б с последующим введением в раствор при постоянном перемешивании хлористого олова, а затем лимоннокислого натрия. Раствор корректируют, периодически добавляя в него хлористое олово. Он устойчив в работе при любых температурах. Покрываемые детали помещают в раствор лужения. Подвеску, на которой крепят детали, соединяют проводником с пластинкой, помещенной в пористый керамический сосуд, заполненный раствором каустической соды (10 - 15 г/л). Для замыкания цепи пористый керамический сосуд погружают в раствор до совмещения с уровнем раствора каустической соды. Покрытия получаются светлые, равномерные, прочно сцепленные с основой, толщиной до 50 мкм и твердостью $H_B = 10 - 12$ кгс/мм².

7. Двуххлористое олово 6 - 9; серная кислота 32 - 42; тиомочевина 38 - 48; азотнокислый висмут 2 - 4; $t = 200^{\circ}\text{C}$; $\tau = 25 - 30$ мин; плотность загрузки 3 дм²/л. Платы покрываются составом, содержащим 0,5 - 1% Bi. Раствор готовится следующим образом. К 500 мл дистиллированной воды приливают половину от рецептурного количества серной кислоты, добавляют в этот раствор требуемое количество двуххлористого олова и растворяют при перемешивании, получая раствор № 1. Азотнокислый висмут растворяют в воде. Затем полученный раствор отделяется от нерастворившейся части соли, и к нему приливается раствор едкого натра. При этом выпадает желтый осадок гидроокиси висмута, который тщательно промывается большой порцией воды и растворяется в серной кислоте, взятой в количестве, равном половинному количеству от рецептурного. Для этого к осадку гидроокиси осторожно, по каплям, при перемешивании приливают серную кислоту, получая раствор № 2. Далее в раствор № 1 приливают при перемешивании раствор № 2. Тиомочевину вводят в виде сухой соли, водой доводят объем до 1 л. При погружении в этот раствор печатных плат с медными проводниками на последних осаждается блестящее светлое покрытие, состоящее из олова и висмута.

Таблица 15.3 Назначение растворов для химического лужения.

Назначение	№ состава
Лужение алюминия	5
печатных плат	7
различных металлов	2, 3, 4, 6
цинка	1
скоростное лужение	6

5. Покрытие драгоценными металлами.

Серебрение.

1. (г/л). Гипофосфитное серебрение. Цианистое серебро 10; цианистый натрий (своб.) 20; гипофосфит натрия 10; $t = 50^{\circ}\text{C}$.

2. (вес. ч.): Серебрение с контактным металлом. Хлористое серебро 20; железистосинеродистый калий 100; углекислый калий 100; аммиак 30%

100; натрий хлористый 40; вода 1000. Раствор фильтруют. К покрываемому серебром изделию присоединяют цинковую проволоку или полоску, погружаемую вместе с ним в раствор.
Пасты для химического серебрения натираанием (вес. ч.):

	№3	№4
Хлористое серебро	10	10
натрий хлористый	10	20
Калий углекислый	20	-
Винная кислота	-	20
Мел отмученный	15	-
Вода	до пастообразного состояния	

Пастами интенсивно натирают очищенные металлические поверхности.

5. Тиосульфатное серебрение.

Раствор А: тиосульфат натрия 1000 г; вода 1000.

Раствор Б: серебро азотнокислое 0,6 г; вода дистиллированная 0,2.

Раствор А вливают в раствор Б до тех пор, пока появившийся осадок не растворится вновь. В образовавшийся раствор погружают очищенные детали. Тонкие осадки серебра блестящие, толстые — матовые.

6. Бисульфитное серебрение в насыщенных растворах. В насыщенный на холоду раствор тиосульфита вливают насыщенный при 50°C раствор бисульфита до покраснения лакмусовой бумажки. Полученный раствор добавляют к насыщенному на холоду раствору азотнокислого серебра до тех пор, пока образовавшийся осадок не растворится вновь. Раствор серебрят сталь, латунь, медь.

7. Паста для виннокислого серебрения. Хлористое серебро 30 г; винная кислота 250; натрий хлористый 1250; вода до густой пасты. 10 – 15 г пасты растворяют в 1 л кипящей воды. Серебрение проводят при кипении.

8. Составы для серебрения пластмасс.

Раствор А: азотнокислое серебро 6 г; едкий натр 6; аммиак 30% 8 мл; вода до 1000. Азотнокислое серебро и едкий натр растворяют в 150 мл воды, затем добавляют аммиак до растворения осадка. Доводят до полного объема.

Раствор Б: сахароза 37,5 г; серная кислота 10% 3 мл; вода 500 мл. Сахарозу кипятят с 150 мл воды и кислотой 10 мин. Приливают аммиак до $pH = 3 - 4$. Остывший раствор доводят до 500 мл.

9. Состав для прочного серебрения пластмасс.

Раствор А: азотнокислое серебро 60 г; аммиак 30% 60 мл; вода до 1000.

Раствор Б: формальдегид 40% 65 мл; вода до 1000. Рабочий раствор получают смешением А и Б в отношении 1 : 1.

10. Комбинированный раствор для серебрения пластмасс.

Раствор А: азотнокислое серебро 10; вода до 1000.

Раствор Б: аммиак ($\rho = 0,88$) 200 мл; вода до 1000. Раствор В: едкое кали 10 г; вода 100.

Растворы А и В смешивают в соотношении 20 : 1, затем добавляют раствор Б. Смесь фильтруют и перед серебрением добавляют к ней один из следующих составов восстановителя:

Г: сахар 100 г/л; азотная кислота ($\rho = 1,22$) 5 мл/л; этиловый спирт 200 мл/л.

Д: формалин 30% 50 мл; вода до 1000.

Е: сегнетова соль 100 г; вода до 1000.

Соотношения смеси (А + Б + В) = С, с одним из этих восстановителей таковы: С : Г = 20 : 1;

С : Д = 10 : 1; С : Е = 5 : 1; τ = 10 – 15 мин.

Растворы для серебрения пластмасс разбрызгиванием (г/л).

11. Раствор А: азотнокислое серебро 14 – 16; едкий натр (калий) 8 – 10; аммиак 25% 36 – 60 мл; вода до 1000.

Раствор Б: сахара 5; винная кислота 0,3; формалин 40 % 0,3; сернокислая (уксуснокислая) медь 0,02 – 0,05 или сахара 5; серная кислота 0,5 мл; формалин 40% 4 мл; Для разбрызгивания 1 объем А на 1 объем Б.

12. Раствор А: азотнокислое серебро 21; аммиак 25% 20 мл; вода до 1000.

Раствор Б: сернокислый гидразин 27; глиоксаль 20; вода до 1000.

13. Раствор А: азотнокислое серебро 18,5; аммиак 25% 15 мл; вода до 1000.

Раствор Б: глиоксаль 25,5 мл; триэтаноламин 9 мл; вода до 1000.

Золочение.

1. Холодное золочение с контактным металлом. Вода 500 г; хлорное золото 0,5 г; тринатрийфосфат 40 г. К покрываемому золотом изделию присоединяют цинковую проволоку или полоску, погружаемую вместе с ним в раствор.

2. Горячее золочение с контактным металлом. Хлорное золото 1; железосинеродистый калий 10 г; углекислый калий 10 г; хлористый натрий 10 г; вода 350 г. Контактный металл — цинк. Золотят в кипящем растворе.

Пирофосфатное золочение.

	№3	№4
Золото хлорное	1	1
Пирофосфат натрия	80	80
Цианистый калий	-	2

При добавлении небольших количеств азотнокислого серебра цвет осадка изменяется от желтого к зеленоватому.

5. Золочение в комплексных солях (г/л). Золото – калий цианистый (дицианоаурат калия) 1,5; калий цианистый 10; тринатрийфосфат 8; натрий сернокислый 4; едкий натр 1,5. Золотят в кипящем растворе. Длительность – несколько секунд.

Платинирование.

1. Хлоридное платинирование.

Платина хлорная 10; натрий хлористый 200. Покрывают в кипящем растворе.

2. Платинирование натиранием. Платина хлорная 25; аммоний хлористый 25;

калий виннокислый кислый 50. Смесь увлажняют и натирают платинируемую поверхность.

6. Покрывание различными металлами.

1. Пирофосфатное палладирование (г/л). Соль двухвалентного палладия 10 - 12; аммиак 25% 8 - 10 мл; гипофосфит натрия 3 - 5; пирофосфат натрия 50 - 80; фторид аммония 13 - 15. Пирофосфат стабилизирует раствор; фторид натрия ускоряет осаждение; гипофосфит - восстановитель металла из соли.
2. Осаждение сплава палладий - фосфор (моль/л). Палладий хлористый 0,008 - 0,012; гипофосфит натрия 0,08 - 0,12; этилендиамин 0,06 - 0,10. Процесс ведут при $pH = 4 - 10$ и $t = 55 - 60^{\circ}C$. Образующиеся светлые, блестящие и прочно сцепленные с подложкой покрытия могут содержать до 7,8% фосфора, количество которого в сплаве регулируют путем изменения pH раствора. Скорость осаждения покрытий 1,7 - 1,9 мкм/ч. При толщине более 1 мкм покрытия являются практически беспористыми. Твердость покрытий после термообработки при $3000^{\circ}C$ составляет 500 кгс/мм².
3. Покрытие неметаллов сернистым свинцом. Раствор А: уксуснокислый свинец 30%. Раствор Б: едкое кали 50%. Раствор В: тиомочевина 20%.

7. Покрытие сплавами.

Химическое осаждение двойных и тройных сплавов металлов (г/л). Составы повышенной стабильности для осаждения сплава никель - бор:

	№1	№2
Борогидрид натрия	0,6 - 1,2	0,8 - 0,9
Едкий натр	4 - 40	40 - 50
Калия метабисульфит	1 - 1,5	-
Калий - натрий виннокислый	30 - 50	-
Никель хлористый	10 - 30	80 - 100
Этилендиамин 50%	10 - 30 мл/л	114 - 120 мл/л
Фенантролин	-	0,02 - 0,25
$t^{\circ}C$	40 - 60	90 - 92
pH	13 - 14	13 - 14
Микротвердость осадка, ксм/мм ²	500	2000

3. Осаждение сплава никель - бор. Едкий натр 2,5 - 8; никель хлористый— 15 - 20; тиосульфат натрия 0,02 - 0,1; этилендиамин 100% 12 - 18 мл; этилендиаминдиборан 0,9 - 2,5; $t = 30 - 70^{\circ}C$; $pH = 12,7 - 13$; плотность загрузки 2 дм²/л.

4. Стабильный состав для осаждения сплава никель - бор (г/л): борогидрид тетраметиламмония 1 - 2; едкий натр 4 - 40; пирофосфат калия 30 - 60; никель хлористый 10 - 15; тиосульфат натрия 0,001 - 0,004; этилендиамин 100% 4 - 10, $t = 30 - 90^{\circ}C$; $pH = 12,9 - 14$; плотность загрузки — 2 дм²/л; $Q = 1 - 6$ мкм/ч.

Растворение компонентов последовательное. Осадок блестящий, содержит 94% никеля, 6% бора. Твердость до термообработки $HV=500$ кгс/мм², после термообработки— 1500 кгс/мм². Перед нанесением пластмассы активируют, а медные сплавы кратковременно контактируют с более электроотрицательными металлами, например алюминием.

5. Осаждение сплава никель — бор при невысокой температуре.

Борингидразин 0,5 – 1,5; калий уксуснокислый 35 – 60; никель хлористый 15 – 20; этилендиамин 50% 10 – 25. $t = 20 - 50^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 8,5 - 10,5$; $Q = 0,3 - 1,5$ мкм/30 мин. Плотность загрузки 1 дм²/л. Покрытие содержит 97,5% никеля, 2,5% бора. Твердость 360 кгс/мм².

6. Покрытие стеклопластика сплавом никель – бор. Подготовка: обезжиривание 5 – 10 мин при 50°C в составе: "Прогресс" 20% 18 мл/л; тринатрийфосфат 20 г/л; сода кальцинированная 20 г/л. Промывка водой, травление 1 мин при 60°C в составе (об. ч.): вода 22; плавиковая кислота 70% 26; серная кислота (1,84) 28.

Сенсибилизация 1 – 2 мин при 20°C в составе (г/л): олово (металл) 2; олово двуххлористое 50; соляная кислота (1,19) 10 – 15 мл/л.

Активация в составе (г/л): палладий хлористый 0,25; соляная кислота (1,19) 10 мл/л; промывка, затем никелирование в составах (г/л):

	А	Б
Борогидрид натрия	1	-
Гидразинборан	-	1
Едкий натр	4-	-
Натрия ацетат	-	60
Натрия тиносульфат(5Н ₂ О)	-	0,0 5
Никеля хлорид	30	20
Персульфат калия	2	-
Сегнетова соль	40	-
Этилендиамин 60%	20 мл/л	-

$\text{pH} = 7,6$; $t = 50 - 60^{\circ}\text{C}$; $Q = 5$ мкм/ч. Покрытие из раствора А содержит 6 – 7% бора, из раствора Б – 2% бора.

7. Осаждение сплава Ni – Co (моль/л). $\text{CoCl} + \text{NiCl}$ 0,05; $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{HCl}$ 1; натрия тартрат 0,4; тиомочевина (мг/л) 3. $\text{pH} = 12,0$; $t = 90^{\circ}\text{C}$; $Q = 3$ мкм/ч; при равных концентрациях Co и Ni содержание Co 65%.

8. Осаждение сплава никель – олово (г/л): Аммоний фтористый 2 – 5; гидразин – гидрат 1 – 10; едкий натр 10 – 20; натрий лимоннокислый 30 – 150;

никель хлористый — 20 – 40; олово двуххлористое 2 – 10; этилендиа мин 50 % 20 – 90.

$t = 80 - 95^{\circ}\text{C}$; $Q = 6 - 16$ мкм/ч. Твердость 90 – 130 кгс/мм². Состав покрытия: 18 – 26 % олова, остальное никель. Последовательно растворяют лимоннокислый натрий, двуххлористое олово, хлористый никель, фтористый аммоний, доливают этилендиамин и едкий натр. Перед работой вводят гидразингидрат. Для ускорения начала процесса возможен контакт детали с алюминием 1 – 2 с.

9. Осаждение сплава никель – хром. Аммония фторид 5 – 7; гипофосфит натрия калия 7 – 10; натрия (калия) цитрат 7 – 10; никеля хлорид 7 – 10; хром хлорный 15 – 20; $\text{pH} = 4,0 - 4,5$; $t = 86 - 92^{\circ}\text{C}$; плотность загрузки 1 – 1,5 дм²/л; $Q = 3$ мкм/ч. Сплав содержит (%): никель 74 – 80; хром 16 – 20; фосфор 4 – 6. Подложка – медь или сталь. При 2 – 3 мкм слои беспористы, жаропрочны.

10. Покрытие стекла сплавом никель – фосфор. Подготовка: обезжиривание в растворе едкого натра; травление хромовой смесью; сенсибилизация раствором двуххлористого олова; гидролиз в воде; сушка при 100° С; активирование раствором двуххлористого палладия; обработка

3% раствором гипофосфита натрия. Никелирование при 70 – 80°C в составе (г/л): натрия (моно) гипофосфит 16; натрия ацетат 10; никеля хлорид 22;

уксусная кислота до pH = 4,5 – 5. Промывка горячей водой и сушка при 100°C.

11. Осаждение сплава никель – фосфор (г/л). Калия пирофосфат 70 – 90; калий фосфорноватистокислый 15 – 20; калий фосфорнокислый двузамещенный 15 – 25; калий фталевокислый кислый 0,5 – 1,5; калий фтористый 5 – 10; никель сернокислый 25 – 35; тиомочевина 0,01 – 0,02. $t = 60 - 75^{\circ}\text{C}$; pH = 8,2 – 8,6.

12. Осаждение сплава никель – железо – бор. Железо сернокислое закисное 10;

едкий натр 40; натрий борфтористоводородный 1; натрия – калия тартрат 40;

никеля хлорид 30; этилендиамин 15; $t = 60 (20)^{\circ}\text{C}$; $Q = 3(05)$ мкм/ч.

Содержание в покрытии (%): железо 30(60); бор 3(3).

13. Осаждение сплава никель – железо – бор. Диметиламиноборан в этиловом спирте 3; железо сернокислое закисное 30; натрия – калия тартрат 60; натрия цитрат 100;

никеля хлорид 30; $t = 60^{\circ}\text{C}$. Покрытие содержит (%): железа 70; бора 3.

14. Осаждение сплава никель – железо – бор. Борогидрид натрия 1,0 – 1,2; железо сернокислое (II) 2,5 – 15; метабисульфит калия 2 – 4; едкий натр 40 – 50;

никель хлористый 25 – 30; сегнетова соль 50 – 60; этилендиамин 7,5 – 10, $t = 20 - 60^{\circ}\text{C}$; pH = 14; плотность загрузки 2 дм²/л; $Q = 1 - 3$ мкм/ч.

В водном растворе сегнетовой соли и этилендиамина растворяют никель хлористый, железо (II) сернокислое и метабисульфит калия, к ним добавляют борогидрид, растворенный в растворе едкого натра. Раствор корректируют введением соответствующих компонентов, растворенных в аммиаке. Осажденный сплав содержит (%): железо 40; бор и никель 36. Твердость покрытия, содержащего 40% железа 400 кгс/мм²; пористость при толщине 5 мкм 1 – 2 поры на 1 см, плотность 7,7 кг/дм³. Покрытие обладает магнитными свойствами.

15. Осаждение сплава никель – рений – бор. Едкий натр 40;

натрий борфтористоводородный 0,6; натрия перренат 2,7; никеля хлорид 30;

этилендиамин 60; $t = 90^{\circ}\text{C}$; $Q = 4$ мкм/ч; содержание в покрытии: рения 20%; бора 6%.

16. Осаждение сплава никель – цинк – бор. Аммония гидрат (25%) – 160;

аммоний хлористый 1; диметиламиноборан 1 – 2; никеля хлорид 5; цинк хлористый 5.

$t = 40 - 60^{\circ}\text{C}$; содержание в покрытии цинка 20%.

17. Никель – вольфрам – бор. Калия вольфрамат 40; едкий натр 40;

натрий борфтористоводородный 1; натрия – калия тартрат 40; никеля хлорид 30; этилендиамин 15; $t = 90^{\circ}\text{C}$; $Q = 6$ мкм/ч; содержание в покрытии вольфрама 7%; бора 3%.

18. Осаждение сплава никель – вольфрам – бор. Борогидрид натрия 1 – 1,2;

калия вольфрамат 5 – 30; метабисульфит калия 2 – 4; едкий натр 40 – 50;

никель хлористый 10 – 30; сегнетова соль 30 – 40; этилендиамин 15 – 30; $t = 90 - 95^{\circ}\text{C}$;

pH = 3 – 14. Плотность загрузки 2 дм²/л. $Q = 5 - 6$ мкм/ч. Покрытия никель – вольфрам – бор могут быть нанесены на детали сложной конфигурации, изготовленные из металла, стекла или пластмассы. Перед

нанесением покрытия поверхность покрываемых деталей обрабатывают обычными способами: пластмассы активируют, а сплавы, например, меди кратковременно контактируют с более электроотрицательными металлами. Раствор готовят путем растворения хлористого никеля в воде с добавлением сегнетовой соли, этилендиамина, вольфрамата калия, после чего приливают щелочной раствор борогидрида натрия и стабилизатор – метабисульфит калия. Раствор корректируют путем периодического добавления соли никеля, борогидрида натрия и метабисульфита калия. Получаемые покрытия – блестящие (50 – 60%), немагнитные, прочно сцепленные с основой; содержат 3% бора и 3 – 9% вольфрама, остальное – никель. Твердость покрытия до термообработки – 500 кгс/мм², после термообработки – 1500 кгс/мм².

19. Осаждение сплава никель – молибден – бор. Борогидрид натрия 0,6 – 1,2;

метабисульфит натрия 2 – 4; молибдат натрия 3,1 – 31; никель хлористый 25 – 30; этилендиамин 40 – 60; $t = 80 - 90^{\circ}\text{C}$, плотность загрузки 2 дм²/л; $Q = 4 - 5$ мкм/ч. Стекло активируют, сплавы меди контактируют с алюминием. Состав сплава (%) молибден 3 – 8; бор 5 – 7, остальное никель. Твердость после термообработки 950 – 1000 кгс/мм². Включение в сплав 10 – 20% молибдена повышает блеск покрытия на 10 – 20%.

20. Осаждение сплава никель – молибден – бор. Едкий натр 40; натрий борфтористоводородный 1; натрий молибденовый 62; никеля хлорид 30; этилендиамин 60; $t = 90^{\circ}\text{C}$; $Q = 3$ мкм/ч. Покрытие содержит молибден 7,6%, бор 6 – 7%.

21. Осаждение сплава никель – олово – бор. Едкий натр 35 – 45; натрий борфтористоводородный 0,6 – 1,6; никеля хлорид 10 – 30; олово двуххлористое 2 – 10; этилендиамин 80 – 170; $t = 90 - 95^{\circ}\text{C}$; $Q = 12 - 14$ мкм/ч; содержание в покрытии олова 5 – 10%.

Осаждение сплава никель – кобальт – бор:

	№2 2	№2 3	№24
Аммиак 25% мл/л	130	-	160
Борогидрид натрия	1	-	-
Натрия ацетат	-	20	-
Никеля хлорид	10	15	45
Кобальта хлорид	45	15	5
Спирт метиловый	-	50	50
Аммония хлорид	12	5	-
Добавки	45	3,5 5	1
$t^{\circ}\text{C}$	40	70	25 – 35

Добавки: к (22) тетраэтиламмоний бромид; к (23) и (24) диэтиламиноборан; рН везде 5.

Химическое осаждение, сплава никель – кобальт – фосфор (г/л).

1. Аммония гидрат до требуемого pH; аммоний хлористый 50; кобальта хлорид 30;
натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 100; никеля хлорид 30; pH = 8,5; t = 90°C;
Q = 14 мкм/ч; содержание кобальта 23%, фосфора 6,9%.
 2. Аммония гидрат до требуемого pH; аммоний хлористый 50; кобальта хлорид 30;
натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 100; никеля хлорид 15; pH = 8,5; t = 90°C;
Q = 9 мкм/ч; содержание кобальта 37%, фосфора 5,5%.
 3. Аммония гидрат до требуемого pH; аммония сульфат 40; кобальта сульфат 17,65;
натрия гипофосфит 18,8; натрия цитрат 80; никеля сульфат 25; pH = 8; t = 75 – 95°C; содержание фосфора 1 – 2%.
 4. Аммония гидрат до требуемого pH; аммоний хлористый 50; кобальта сульфат 35;
натрия гипофосфит 20; натрия – калия тартрат 200; никеля хлорид 25; pH = 8 – 10;
t = 80°C; содержание кобальта 40%, фосфора 4%.
 5. Аммония гидрат до требуемого pH; аммоний серноокислый 65; кобальта сульфат 14;
натрия гипофосфит 20; натрия – калия тартрат 140; никеля сульфат 14; pH = 9,0; t = 90°C;
Q = 20 мкм/ч; содержание кобальта 40%, фосфора 2%.
 6. Аммония гидрат до требуемого pH; аммоний серноокислый 65; кобальта сульфат 14;
натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 60; никеля сульфат 14; pH = 9,0; t = 90°C;
Q = 15 мкм/ч; содержание кобальта 40%, фосфора 4%.
 7. Аммония гидрат до требуемого pH; борная кислота 30; кобальта сульфат 14;
натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 60; никеля сульфат 14; pH = 7,0; t = 90°C; Q = 7 мкм/ч, содержание кобальта 65%, фосфора 8%.
 8. Аммония гидрат – до требуемого pH; аммоний хлористый 100; кобальта хлорид 1;
натрия гипофосфит 20; никеля хлорид 1; t = 20/70°C; Q = 0,1 мкм/ч;
содержание кобальта 27%.
 9. Кобальт серноокислый 15 – 20; натрия гипофосфит 20 – 35; натрий лимоннокислый 90 – 95; натрий уксуснокислый 50 – 200; никель серноокислый 20 – 30; pH = 6,0 – 7,0; t = 95 – 96°C.
- Осаждение тройных сплавов с кобальтом и фосфором (г/л).

1. Осаждение сплава кобальт – железо – фосфор. Аммоний хлористый 40; железо серноокислое закисное 10 – 20; кобальт серноокислый 25; натрия гипофосфит 40; натрия цитрат 30; pH = 8,1; t = 80°C; Q = 10 мкм/ч; содержание в покрытии (% вес):
железа 0 – 45; фосфора 4,8 – 0,3.
2. Осаждение сплава CoFeP. Аммоний хлористый 50; железоаммониевые квасцы 1,5;
кобальт серноокислый 30; натрия гипофосфит 20; натрия – калия тартрат 200; pH = 7,8;
t = 71°C; Q = 3 мкм/ч; содержание в покрытии (% вес): железа 5,4; фосфора 4,6.
3. Осаждение сплава кобальт – цинк – фосфор. Аммоний хлористый 12,5;

- калий роданистый 0 – 0,002; кобальт хлористый 7,5; натрия гипофосфит 3 – 5;
натрия цитрат 19,8; цинк хлористый 1; pH = 8,2; t = 80°C; содержание в покрытии (% вес): цинка 4; фосфора 4.
4. Осаждение сплава кобальт – рений – фосфор (мл/л). Аммония гидрат 60; аммоний хлористый 50; кобальт хлористый 30; калий перренат 0,8; натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 80; pH = 8,9; t = 95°C; содержание в покрытии (% вес): рения 30; фосфора 4.
5. Осаждение сплава кобальт – вольфрам – фосфор (мл/л). Аммония гидрат 25% 60;
аммоний хлористый 50; кобальт хлористый 30; натрий вольфрамат 30; натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 80; pH = 8,9; t = 95°C; содержание в покрытии (% вес): вольфрама 9; фосфора 4.
6. Осаждение сплава кобальт – молибден – фосфор. Аммония гидрат до pH = 9 – 9,5; аммоний молибдат 0,004 – 0,04; аммоний хлористый 40 – 50; кобальт хлористый 25 – 30; натрия гипофосфит 15 – 20; натрия цитрат 80 – 100; t = 85 – 90°C; Q = 5 мкм/ч; содержание в покрытии (% вес): молибдена 1; фосфора 3.
7. Осаждение сплава кобальт – медь – фосфор (мл/л). Аммония гидрат 25% 35;
аммоний хлористый 40; кобальт серноокислый 20; медь серноокислая 0 – 1,2;
натрия гипофосфит 20; натрия цитрат 50; pH = 8,9 – 9,1; t = 90°C; Q = 5 мкм/ч; содержание в покрытии (% вес.): меди 0 – 23; фосфора 2 – 3.
8. Осаждение сплава кобальт – рений – бор (г/л). Борогидрид натрия 0,61 – 1;
кобальт хлористый 20 – 25; едкий натр 30 – 40; натрий лимоннокислый 80 – 100;
перренат натрия 0,16 – 2,7; этилендиамин 60 – 80.
9. Осаждение сплава никель – медь – фосфор (г/л). Гипофосфит натрия 20 – 30;
медь серноокислая 1,2 – 2,5; натрия цитрат 40 – 50; натрия ацетат 8 – 30; никеля сульфат 8 – 12; pH = 8 – 9; t = 80 – 90°C; Q = 1 – 2 мкм/ч. Раствор готовят путем последовательного растворения всех компонентов.

8. Сенсibilизация поверхности неметаллических материалов при химическом нанесении покрытий.

Качество покрытия и степень сцепления его с поверхностью при химической металлизации неметаллических материалов в значительной степени зависят от характера подготовки поверхности. Одной из основных операций подготовки поверхности является ее активирование (очувствление — сенсibilизация). Для этого применяются разнообразные составы, часть которых приводится здесь. Составы 1 – 8 применяются перед серебрением и пригодны для других видов покрытий.

1. Стандартный станнатный сенсibilизатор (% вес). Хлорное олово 5 – 10; вода 95 – 90. Полиметилакрилат, непластифицированный поливинилхлорид, фенолформальдегидные смолы обрабатывают 20 – 30 мин.
2. Сернохромовый чувствитель. Серная кислота 100 мл; калия бихромат 15 г вода 25 – 30 мл. (Некоторым пластикам придает и шероховатость.)
3. Сенсibilизатор с гидрохиноном. Соляная кислота 20 мл; хлористое олово 25 г; гидрохинон 20 г; дистиллированная вода до 1000 мл.
4. Фторборатный сенсibilизатор. Фторборат олова 15—20 г;

борфтористоводородная кислота 40% 250 мл; $\tau = 0,5 - 1$ мин. Добавка 75 - 100 г хлористого натрия ускоряет процесс.

5. Состав для сенсibilизации трудносмачиваемых пластмасс: хлористое олово 30 г;

соляная кислота 25 мл; спиртовой раствор некаля 4 мл; некаль (порошок) 0,5 - 1; вода до 1000 мл. $\tau = 3$ с - 1 мин. Полиметилметакрилат, поливинилхлорид.

6. Хиноновый сенсibilизатор. Хлористое олово 25 - 40 г; серная кислота 5 - 20 мл; этиловый спирт 150 - 250 мл; хинон 5 - 15 г; вода 600 - 1000 мл.

Станнатные сенсibilизаторы разной концентрации:

	№7	№8	№9
Хлористое олово	75	10	1
Соляная кислота, мл.	54	40	-
Вода, мл.	до 1000	до 1000	до 1000

$\tau = 1 - 2$ мин при перемешивании; 7 - высококонцентрированный; 8 - средней концентрации; 9 - низкой концентрации.

10. Свинцовый сенсibilизатор. Свинец уксуснокислый или азотнокислый 10%.

11. Сенсibilизаторы для никелирования пластмасс и полупроводников.

А - хлористое олово 70 г; соляная кислота 33 мл; вода до 1000 мл. Затем промывка и обработка в растворе Б.

Б - палладий хлористый 0,1 г; соляная кислота 1 мл; вода до 1000 мл.

$pH = 0,9 - 4,2$; $t = 18 - 25^\circ C$. Промывка.

1.2. Сенсibilизатор для химического меднения пластмасс. Титан треххлористый 50 мл; соляная кислота 20 мл; вода до 1000 мл. $\tau = 1 - 2$ мин. Затем активирование поверхности в растворе: платина четыреххлористая 0,25 г; вода до 1000 мл. $\tau = 5 - 10$ мин.

13. Сенсibilизатор для химического меднения пластмасс. Палладий хлористый 0,15 - 0,25 г; соляная кислота 10 мл; вода до 1000 мл. При 20 - 30°C обработка 1 - 2 мин.

Л. Г. Зальцман; С. М. Черная «Спутник гальваника» 1989 г.

Химическое нанесение покрытий.

Никель, осажденный химическим путем, представляет собой сплав никеля с фосфором (от 5 до 12% фосфора). Основой процесса является реакция восстановления никеля из водных растворов его солей гипофосфитом натрия. Составы применяемых растворов и режимы обработки приведены в табл. 49. При приготовлении растворов все компоненты растворяют в теплой воде в отдельных емкостях. Затем все растворы (кроме раствора гипофосфита) смешивают и доводят pH до нормы аммиаком или уксусной кислотой. Тиомочевину добавляют в виде 0,1% раствора. Раствор гипофосфита прибавляют в последнюю очередь, непосредственно перед началом процесса.

Для инициирования химического никелирования деталей из меди и ее

сплавов в начале процесса необходимо обеспечить контакт этих деталей с электроотрицательным металлом (например, со сталью, алюминием). После покрытия детали подвергаются термообработке при 200°C в течение 2 ч для снятия внутренних напряжений и повышения прочности сцепления покрытия с основой. Для увеличения твердости до 10 ГПа детали необходимо подвергнуть термообработке при 400°C в течение 1 ч. Олово можно осаждать химическим путем на медь и медные сплавы из кислых растворов. Золото химически осаждают из раствора на основе дицианоаурата калия (см. табл.). В процессе контактно-химического серебрения детали контактируют с алюминием или магнием при соотношении их поверхностей и поверхности покрываемых деталей 1 : 6. Контакт происходит вне рабочего раствора. Химическое серебрение производится осаждением из сульфитного комплекса.

Растворы для химического нанесения покрытий.

Никелирование

Состав, г/л	№1	№2	№3
Серноокислый (хлористый) никель	40 - 50	60	20 - 30
Гипофосфит натрия	10 - 20	25	20 - 25
Хлористый аммоний	45 - 55	6	-
Трехзамещенный лимоннокислый натрий	40 - 50	-	-
25% р-р аммиака	до появления синей окраски	-	-
Борная кислота	-	8	-
Уксуснокислый натрий	-	12	10 - 15
Тиомочевина	-	0,003	0,003
Уксусная кислота ледяная	-	-	6 - 10
Температура, °C	80 - 88	88 - 98	88 - 98
Скорость осаждения, мкм/ч	8 - 10	15	10 - 15
pH	7,5 - 9,0	5,6 - 5,7	4,3 - 5,0
Плотность загрузки, дм ² /л	1 - 2	3 - 4	1 - 2
Примечание	Становиться непригодным после накопления более 200 г/л фосфитов.	Корректируют только величину pH, добавляя через каждые 30 мин. приблизительно 4мл/л 10% р-ра едкого натра.	Корректируют, добавляя гипофосфит натрия и сульфат никеля.

Лужение.

Состав, г/л	№1	№2
Двуххлористое олово	8 - 20	8 - 20
Серная кислота	30 - 40	-
Соляная кислота	-	6,5 - 7,5
Температура, °C	17 - 25	55 - 65
Скорость осаждения, мкм/ч	10 - 15	10 - 15

рН	4,3 – 5,0	4,3 – 5,0
Плотность загрузки, дм ² /л	3	3
Продолжительность обработки, мин.	10 – 20	30
Примечание	При приготовлении растворов двухлористое олово растворяют в кислоте, затем добавляют остальные компоненты.	

Золочение

Состав, г/л	
Дицианоурат калия	2 – 3
Трехзамещенный лимоннокислый натрий	45 – 50
Хлористый аммоний	70 – 75
Гипофосфит натрия	8 – 10
Температура, °С	80 – 85
Скорость осаждения, мкм/ч	0,08
рН	7,5
Плотность загрузки, дм ² /л	3
Продолжительность обработки, мин.	60
Примечание	Применяется для осаждения покрытия до 1 мкм.

Контактное серебрение

Состав, г/л	
Азотнокислое серебро	10 – 15
Железистосинеродистый калий	25 – 30
Углекислый калий	10 – 20
Температура, °С	50 – 60
Скорость осаждения, мкм/ч	0,08
рН	6,5 – 7,5
Плотность загрузки, дм ² /л	3
Продолжительность обработки	60
Примечание	Применяется для осаждения покрытия до 1 мкм.

Серебрение

Состав, г/л	
Сульфитный комплекс серебра (в пересчете на металлическое серебро)	0,2 – 5,0
Температура, °С	20 – 35
Скорость осаждения, мкм/ч	0,08
pH	6,5 – 7,5
Плотность загрузки, дм ² /л	3
Продолжительность обработки, мин.	5 – 20
Примечание	Применяется для осаждения покрытия до 1 мкм.

Нанесение металлических покрытий на пластмассы.

В последнее время получил широкое распространение процесс металлизации пластмасс гальваническим способом. Металлическое покрытие придает изделиям из пластмасс красивый внешний вид, сообщает поверхности электро- и теплопроводные свойства, способность к пайке, улучшает физико-механические и химические свойства. Основное применение металлизация пластмасс находит для получения изделий, которые нерентабельно изготавливать из металла, а также для металлизации отверстий при изготовлении печатных плат с целью соединения проводников, расположенных по обе стороны платы. К пластмассовым деталям, подвергающимся металлизации, предъявляются следующие основные требования: на деталях не должно быть острых краев и кромок; отверстия и углубления должны быть круглого сечения; шероховатость поверхности деталей должна соответствовать виду покрытия и его назначению (табл. 50).

Химико – электролитическая металлизация проводится путем обработки в растворах, в которых металлическое покрытие получается в результате восстановления ионов металла веществами-восстановителями. Полученный тонкий слой металла затем усиливается гальваническим способом до необходимой толщины.

50. Материалы, подвергающиеся металлизации, и виды покрытий

Материал	Вид покрытия	Назначение
Термореактивный типа АГ – 4	Серебряное	Экранирование, создание электропроводимости
Пресс – порошки К-18-2, К-124-38, ударопрочные пластики АБС, СТАН, СНК, полистирол, полипропилен.	Сплав олово – висмут	Обеспечение надежности.
Полиамиды, поликарбонаты, полиакрилаты.	Кадмиевое	Обеспечение электрического контакта и надежности.
Пластик АБС	Никелевое, хромовое	Декоративная отделка
Стеклотекстолит, стеклотекстолит фольгированный.	Медное с последующим нанесением сплавов олова.	Для создания металлизированного перехода между проводниками расположенными по обе стороны печатной платы.

Процесс металлизации пластмасс делится на три основные стадии:

1. Обработка поверхности пластмасс.
2. Покрытие изделий путем химического восстановления металла.
3. Гальванопокрытие.

Для обеспечения хорошей адгезии металлического покрытия к пластмассе ее поверхность матируют механическим путем (наждачной шкуркой, абразивными пастами и порошками) или химическим травлением (табл. 51).

Для придания поверхности пластмассы каталитических свойств, обеспечивающих последующее химическое восстановление металла, проводят активирование, которое заключается в погружении протравленных изделий в раствор сенсibilизатора, а затем в раствор соли благородного металла. Этот металл осаждается и служит катализатором восстановления меди. Сенсibilизация проводится в слабокислом растворе двухвалентного олова, ионы которого при последующей промывке гидролизуются и оседают на поверхности диэлектрика в виде гидроокиси. Последующая активация заключается в образовании на поверхности деталей частиц металлического палладия в результате воздействия хлористого палладия, в раствор которого погружают детали, и соединений двухвалентного олова, адсорбированных поверхностью диэлектрика. В тех случаях, когда диэлектрические материалы имеют металлические элементы (например, открытые медные проводники на печатной плате), для предотвращения осаждения палладия на медь применяется совмещенный раствор активирования, содержащий одновременно соли олова и палладия. Для повышения каталитической активности поверхности после обработки в совмещенном растворе детали обрабатывают в растворе акселерации, который представляет собой слабый раствор кислоты или щелочи. Затем на детали наносится тонкий токопроводящий слой меди путем восстановления меди из комплексных щелочных растворов с помощью формалина (40 % раствора формальдегида). Токопроводящий слой на активированной поверхности можно получить также путем химического восстановления никеля. Составы растворов для металлизации представлены в табл. 52.

51. Травильные растворы для пластмасс.

Состав	Содержание, г/л	Температура, °С	Продолжительность обработки	Пластмасса
Хромовый ангидрид	370	65 - 70	10 - 15	АБС
Серная к-та	400			
Хромовый ангидрид	8 - 10	50 - 60	5 - 20	СТАН, СНК
Серная к-та	990			
Фосфорная к-та	250			
Хромовый ангидрид	10 - 20	75 - 80	20 - 30	Полистирол
Серная к-та	1650			
Хромовый	75 - 80	85 - 95	20 - 30	Полиэтилен,

ангидрид		90 - 115	15 - 20	полипропилен.
Серная к-та	1460			Типа АГ-4
Хромовый ангидрид	10 - 15			
Серная к-та	770			
Фосфорная к-та	460			

52. Растворы для металлизации пластмасс.

Состав	Содержание, г/л	Температура, °С	Продолжительность обработки	Применение
Азотнокислое серебро	2	15 - 20	5	Для активирования пластмасс. Перед химическом меднении необходимо высушить для получения равномерного слоя бурого цвета.
Аммиак водный 25%	15 - 20			
Этиловый спирт	200 - 300			
Олово двуххлористое	45 - 55	18 - 25	3	Для сенсibilизации.
Соляная к-та	8 - 10	18 - 25	1	Для активации.
Палладий хлористый	0,5 - 1,0			
Палладий хлористый	0,8 - 1	18 - 25	5	Совмещенный раствор для активирования.
Олово двуххлористое	60 - 80			
Соляная к-та	100 - 200			
Хлористый натрий	100			
Едкий натр	80 - 100	18 - 25	5	Для последующей переработки после обработки в совмещенном растворе активирования. Вместо серной кислоты можно применять соляную или фосфорную.
Серная к-та	100 - 200	18 - 25	5	
Бифторид аммония	120	18 - 25	1	
Сернокислая медь	80	18 - 25	10 - 15	Для химического меднения пластмасс и малонасыщенных плат (раствор не корректируется).
Едкий натр	60			
Глицерин	50			
Формалин	30			

Продолжение таблицы растворы для металлизации пластмасс.

Состав	Содержание, г/л	Температура, °С	Продолжительность обработки	Применение
Сернокислая медь	13 - 15	18 - 25	10 - 15	Для меднения пластмасс и плат с высокой
Трилон Б	25 - 30			
Едкий натр	13 - 15			

Формалин	17 – 20			
Роданистый калий	0,005 – 0,01			насыщенностью и малым диаметром
Сернокислая медь	20 – 25			отверстий (раствор для меднения)
Едкий натр	30 – 40			пластмасс и плат с высокой насыщенностью и малым диаметром отверстий (раствор корректируется)
Виннокислый калий – натрий	80 – 100	18 – 25	15 – 20	
Диэтилдитнокарбонат натрия	50			
Формалин	10 – 15			
Сернокислый никель	25 – 30			Для химического никелирования. Перед обработкой изделие необходимо обработать в растворе, содержание 20 – 25 г/л гипофосфита натрия.
Гипофосфит натрия	40 – 45	35 – 45	3	
Хлористый аммоний	22 – 29			
Хлористый свинец*	0,007 – 0,01			
Хлористый никель	25			Для химического никелирования. Перед обработкой изделие необходимо обработать в растворе, содержание 20 – 25 г/л гипофосфита натрия.
Гипофосфит натрия	25			
Хлористый аммоний	25	40 – 45	5 – 10	
Уротропин**	0,5 – 0,3			

* Скорость осаждения для раствора – 3 – 4 мкм/мн, рН 9. ** Скорость осаждения 2 – 3 мкм/мин. рН 3,5—9.

Полученный токопроводящий слой усиливают при помощи гальванически осажденной меди, а после этого наносят другие гальванические покрытия в зависимости от назначения изделия. Для нанесения декоративного покрытия на пластмассы после меднения в обычном электролите детали покрывают в электролите блестящего меднения. При этом процессе используются аноды из сплава АНФ в чехлах из материала «хлорин». В течение всего процесса необходима непрерывная фильтрация и перемешивание электролита очищенным сжатым воздухом. Следующая операция – блестящее никелирование на толщину 6 – 10 мкм. Затем при необходимости детали хромируют. После каждой операции, начиная с травления и активирования, изделия промываются сначала в обычной, затем в обессоленной воде.

Приготовление растворов. Раствор сенсibilизации готовится путем растворения расчетного количества соли олова в соляной кислоте, затем раствор доводят до необходимого объема. Для приготовления раствора активации хлористый палладий растворяют в соляной кислоте при нагревании, до требуемого объема раствор доводят дистиллированной или деионизированной водой. Совмещенный раствор активирования готовится следующим образом: соль палладия и соль олова растворяют отдельно в соляной кислоте при нагревании и охлаждают до температуры (20 ± 2) °С. После этого раствор хлористого палладия добавляют небольшими порциями в раствор двуххлористого олова. Хлористый натрий растворяют в воде и подкисляют остатком соляной кислоты и к этому раствору доливают смесь солей палладия и олова при комнатной температуре.

Доливать раствор водой нельзя. Приготовленный раствор кипятят в течение 10 мин. Раствор корректируют по результатам анализа концентратом, предварительно прокипяченным в течение 10 мин. При приготовлении раствора химического меднения на основе трилона Б в смесь растворов сернокислой меди и трилона Б при интенсивном перемешивании вливают раствор едкого натра, затем доводят до требуемого уровня. В свежеприготовленном растворе pH должен быть 12,5 – 12,8. Формалин вводят за 10 – 15 мин до начала работы. Ежедневно в конце работы раствор отфильтровывают и вводят стабилизатор – роданистый калий (0,5% раствора из расчета 1,5 мл/л). Перед началом работы раствор корректируют по данным анализа и за полчаса до начала работы вводят 7 мл/л формалина. При приготовлении раствора для химического меднения, содержащего сегнетову соль, раствор сернокислой меди вливают в щелочной раствор сегнетовой соли при постоянном перемешивании. Полученный раствор отстаивают в течение суток. Непосредственно перед началом работы добавляют стабилизатор – диэтилдитиокарбомат натрия в виде 1,5% раствора. После окончания работы раствор фильтруют и вводят стабилизатор. Перед началом работы по данным анализа на медь и щелочь раствор корректируют и вводят формалин. При соблюдении всех правил эксплуатации растворы служат до двух месяцев без замены. При работах на ваннах химического меднения необходимо покачивать детали и располагать их на подвесках таким образом, чтобы не создавать газовых мешков. Для предотвращения самопроизвольного разложения раствора его необходимо после работы фильтровать, с подвесок при повторном использовании снимать слой покрытия, так как оно недопустимо в ваннах сенсibilизации и активирования, а также химического меднения. Основные неполадки, возникающие при металлизации, указаны в табл. 53.

Таблица 53. Основные неполадки при металлизации.

Операция.	Характер неполадок.	Причина возникновения.	Способ устранения.
Обезжиривание.	Поверхность деталей не смачивается.	Недостаточное время выдержки и несоответствие состава раствора рецептуре.	Увеличить время обработки, откорректировать состав раствора.
Травление.	Шероховатость поверхности деталей выше требуемой	Большая выдержка.	Уменьшить время обработки.
	Шероховатость поверхности деталей ниже требуемой		
	Наличие непокрытых мест на детали.	Недостаточная активация и сенсibilизация поверхности деталей, несоответствие состава раствора заданному, образование газовых пузырьков вследствие неправильного контактирования, неравномерность омывания поверхности раствором.	Повторить активацию и сенсibilизацию, откорректировать состав раствора, изменить расположение или произвести встряхивание деталей в ванне.
Химическое	Самопроизвольное	Плохая очистка ванны,	Отфильтровать

меднение.	осаждение металлической меди на деталях и внутренней поверхности ванны.	наличие следов металла или других очагов кристаллизации.	раствор, промыть ванну азотной кислотой, разбавленной в соотношении 1 : 1, а затем водой.
	Отсутствие восстановления меди.	Высокая кислотность раствора, недостаток формалина.	Откорректировать кислотность раствора, ввести формалин.
	Грубое темное покрытие	Перетравлена поверхность деталей	Уменьшить время травления, откорректировать кислотность раствора.

М. А. Беленький; А. Ф. Иванов «Электроосаждение металлических покрытий» 1985 г.

Неэлектролитическое (химическое) нанесение металлических покрытий.

Металлические покрытия (например, никелевые, медные, серебряные) можно осадить на поверхности изделия из металла или диэлектрика без наложения электрического тока методом химического восстановления. Их отличительная черта – высокая равномерность распределения покрытия по поверхности защищаемого изделия

12.1. Никелирование.

Химические никелевые покрытия представляют собой сплавы никеля с фосфором или бором. Покрытия на поверхность изделий наносят восстановлением ионов никеля из растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит натрия или соединения бора. Отличительной особенностью покрытий химическим никелем является высокая равномерность наносимого покрытия по поверхности изделия, имеющего самую различную конфигурацию, а также их высокая твердость и износостойкость.

Микротвердость никелевых покрытий, полученных из растворов с гипофосфитом может быть 3,5 – 5,0 ГПа не выше в зависимости от содержания фосфора в осадке. Для повышения твердости осадков необходимо термообработать покрытия. После термообработки (оптимальными условиями которой являются $t = 350 \div 400^\circ\text{C}$, $\tau = 1 - 1,5$ ч) микротвердость достигает 9 – 12 ГПа. Износостойкость никельфосфорных покрытий немного ниже, чем хромовых, однако поверхность сплава, трущаяся о сталь, изнашивает ее меньше, чем хром. Химическое и никелирование широко применяют для покрытия деталей, работающих на трение в условиях возвратно поступательного движения. Хорошие результаты получены при использовании покрытий никельфосфорным сплавом в условиях сухого трения. Его с успехом применяют при покрытии колец подшипников качения при их работе в открытой атмосфере и вакууме без жидкой смазки.

Никель из его солей восстанавливается гипофосфитом самопроизвольно лишь на металлах группы железа, алюминия и палладии, которые катализируют этот процесс. Для покрытия других, каталитически неактивных металлов, таких как медь и ее сплавы, необходим контакт этих металлов в растворе с алюминием или с другими, более электроотрицательными, чем никель, металлами. Для этой цели можно активировать поверхность в растворе хлорида палладия 0,3 – 0,5 г/л с $\text{pH} = 3$ в течение 10 – 60 с. На таких металлах, как свинец, цинк, олово

кадмий, висмут, даже с использованием этих методов (контактирования или активирования) невозможно получить никельфосфорное покрытие химическим путем. Мировое применение нашло химическое никелирование для металлизации диэлектриков как в функциональных целях (изделия электронной промышленности, контакты на полупроводниках, покрытия для облегчения пайки и т. д.), так и для получения электропроводного слоя при декоративной металлизации пластмасс.

Растворы для получения никельфосфорных покрытий без наложения тока состоят из следующих основных компонентов соли никеля, восстановителя – гипофосфита натрия, буферных и комплексообразующих соединений, а также в ряде случаев стабилизаторов и блескообразующих добавок. В зависимости от кислотности растворы для химического никелирования делятся на кислые ($\text{pH} = 4 - 6$) и щелочные ($\text{pH} = 8 - 9$).

Покрытия из кислых растворов обладают более высокой коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью, однако они более сложны в эксплуатации, сопряженной с тщательными соблюдениями условий осаждения и склонны к самопроизвольному разложению. Содержание фосфора в осадках из кислых растворов, составляет 8 – 10%. Щелочные растворы химического никелирования характеризуются простотой корректировки, значительной устойчивостью, слабой склонностью к саморазложению. Их применяют, главным образом, при покрытии коррозионностойкой стали, алюминия, титана, магния, а также нанесения сплавов на основе никеля (с кобальтом, вольфрамом и другими металлами). Содержание фосфора в покрытиях из щелочных растворов 4 – 6%. Ниже приведены составы растворов и режимы осаждения никельфосфорных покрытий без наложения тока из щелочных растворов (табл. 101), кислых (табл. 102), для покрытия диэлектриков (табл. 103)

Раствор 1 является стандартным для осаждения никельфосфорных покрытий. В растворе 2 обеспечивается высокая скорость осаждения никеля. В растворе 3 можно получать покрытия, используя как стационарные ванны, так и колокола. Раствор одноразового пользования (см. табл. 101).

Таблица 101. Составы, г/л, щелочных растворов и режимы химического никелирования.

№ раствора	$\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{CO}_7\text{H}_5 \times \text{H}_2\text{O}$	pH	t, °C	ρ_3 , дм ² /л	v_{oc} , мкм/ч
1	20 – 50	10 – 25	35 – 55	7,5 – 9	78 – 88	1 – 2	8 – 12
2	30	10	-	8,2 – 8,5	85 – 92	1,0	15 – 18
3	28	32	10	9	55 – 60	8 – 9	5 – 7

Примечание: раствор 1 содержит хлорид аммония 35 – 55 г/л 2 – сульфат аммония 30 г/л, раствор 3 – уксусную кислоту 10 мл/л.

Таблица 102. Составы, г/л, кислых растворов и режимы химического никелирования.

№ раствора	$\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	NaCH_3COO	$(\text{NH}_4)_2\text{CS}$	PbS	pH	t, °C	* ρ_3 , дм/л	** v_{oc}
1	10	10	10	-	-	4 – 6	90	1 – 2	25

2	20 - 25	25 - 30	-	-	0,05 - 0,1	5 - 6	90 - 95	1,0	18 - 25
3	20 - 25	20 - 25	10 - 15	-	0,05 - 0,5	5 - 6	90 - 95	1,0	15 - 25
4	20 - 25	15 - 20	-	0,001		4,6 - 5	88 - 92	1,0	15 - 18
5	20 - 30	20 - 30	10 - 15	0,003		4,3 - 5,8	85 - 95	1 - 2	10 - 15

Примечание: Раствор 2 также содержит аммония сульфат 45 - 50 г/л, малеиновый ангидрид 15 - 20; раствор 3 - аминоексусную к-ту (гликол) 10 - 20 г/л; раствор 4 содержит молочную к-ту 40% 35 - 45 г/л и борную 10 - 15 г/л.

* ρ_3 - здесь и далее плотность загрузки.

** v_{oc} - здесь и далее скорость осаждения.

Для получения химических никелевых покрытий в последнее время стали использовать и другие восстановители — соединения бора (например, борогидриды щелочных металлов и некоторые боразотсодержащие соединения). По восстановительной способности 1 кг борогидрида соответствует 115 кг гипофосфита. Покрытие из этих растворов представляет собой сплав Ni - В, содержащий 4 - 6 % бора. Микротвердость осажденных покрытий сплавом никеля с бором при содержании в осадке 4,3 и 6,4 % бора составляет соответственно 7,2 и 5,9 ГПа, а после термообработки в течение 1 - 1,5 ч при 150 - 300°C 13 и 10,5 ГПа. Износостойкость никельборных покрытий выше, чем никельфосфорных. Растворы для химического осаждения покрытий сплавом никеля с бором содержат соль никеля, восстановитель, гидроксид щелочного металла, комплексообразующие, буферные и стабилизирующие добавки. В растворах, содержащих борогидриды, никель осаждается в щелочной среде, а в присутствии боразотных соединений - в кислой.

Никельборные покрытия с содержанием бора 6,4% на сталь, медь, керамику химически осаждают из щелочных растворов состава, г/л: хлорид никеля 30, едкий натр 40, 70% этилендиамин 86, борогидрид натрия 1,0 - 1,2, хлорид свинца 0,04, 2-меркаптобензотиазол 0,005, при 90 - 95°C, pH = 13,0 - 14,0, скорости осаждения 10 - 30 мкм/ч.

Раствор с боразотными соединениями для химического никелирования стальных и медных изделий, г/л: хлорид никеля 25 - 40, уксусная кислота 20 или ацетат натрия 28, диметилборазан 3 - 5, pH = 5,0 - 5,5, используют при 70 - 75°C, скорости осаждения 20 - 25 мкм/ч.

Для металлизации пластмасс используют раствор г/л:

хлорид никеля 15 - 20, этилендиамин 50% 10 - 25, ацетат калия 35 - 60, гидразинборан 0,5 - 1,5, pH = 8,5 - 10,5, при 20 - 50°C, скорости осаждения при перемешивании 1 - 6 мкм/ч, без перемешивания 0,5 - 3,0 мкм/ч, содержание бора в покрытии 1,5 - 2,5%. Высокой износостойкостью и хорошими антифрикционными свойствами обладают покрытия сплавом никеля с бором, осажденным химически со скоростью 10 мкм/ч при 66°C из раствора с pH = 8 - 10, содержащего, г/л хлорид никеля 30, диметиламиноборан 2, хлорид аммония 30, цитрат калия 60.

Таблица 103.

№ раствора	NiSO ₄ ×7 H ₂ O	NiCl ₂ ×6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ ×H ₂ O	NH ₃ 25%	pH	t, °C	* ρ_3 , дм/л	** v_{oc}
1	25	10	25	-	10	25	1 - 2	2,5
2	-	25 - 30	30 - 40	25 -	8,9	30 -	1,0	1,8 -

				30		40		3,5
3	-	20 - 25	50	27	8,8 - 9	30 - 40	1,0	2 - 4
4*	20 - 30	15 - 20	15 - 20	30 - 40	8,8 - 9	80 - 90	1,0	12 - 15

Примечание: Раствор 1 содержит пирофосфат натрия 50 г/л; раствор 2 – нитрит натрия 0,02 – 0,1 г/л; раствор 3 – гексааминонитрат кобальта 10 мл/л; раствор 4 – цитрат натрия 40 – 50 г/л. Плотность загрузки 1 – 2 дм²/л., pH растворов доводят до требуемого значения раствором аммиака.

Для осаждения блестящих осадков на медь и ее сплавы, а также на изделия из других металлов и диэлектрики разработан процесс «Лимеда ХНБ». Раствор, содержащий, г/л хлорид никеля 30, этилендиамин 100% 60, едкий натр 40, борогидрид натрия 1,0, хлорид таллия 0,07, нитрат натрия 1,0. При 90°C, плотности загрузки 2 дм²/л. Покрытия из этого раствора содержат 5% бора, немагнитны, твердость до термообработки 5,0 – 5,5 ГПа, а после термообработки (при 400°C в течение 30 мин) 12,0 – 12,5 ГПа.

Корректировка растворов. Большинство растворов химического никелирования одноразового пользования корректируют лишь некоторые растворы, например, с добавкой молочной кислоты (до 5 – 8 корректировок), малеинового ангидрида (до 15 – 25), корректировку ведут горячими, свежеприготовленными растворами. Обычно готовят два концентрированных раствора – сульфата никеля и гипофосфита натрия (до 400 г/л) с добавками. При содержании в электролите фосфитов никеля >300 г/л раствор следует заменить.

12.2. Кобальтирование.

Химическое кобальтовое покрытие, как и никелевое, наносят при эффективном восстановлении ионов кобальта гипофосфитом или борогидридом. Но в отличие от химического никелирования кобальт восстанавливается только в щелочной среде. Химические кобальтовые покрытия, содержащие как фосфор, так и бор, с ценными магнитными свойствами, особенно с высокой коэрцитивностью, широко применяют в вычислительной технике для изготовления элементов памяти.

Химически осажденные кобальтовые покрытия применяют и при изготовлении цветных кинескопов. Кобальтовые покрытия, восстановленные из растворов с гипофосфитом, содержат до 2 – 6% фосфора. Их твердость в исходном состоянии $\approx$ 2 ГПа, а после термообработки при 400°C в течение 1 – 1,5 ч достигает 6 – 8 ГПа. Магнитные свойства кобальтфосфорных покрытий зависят от состава и структуры покрытия (содержания фосфора, размеров кристаллов), его толщины, состава раствора и режима осаждения. Обычно кобальтфосфорные покрытия являются магнитно-твердыми с коэрцитивностью 15 – 80 кА/м. Можно получить и магнитно-мягкие покрытия с коэрцитивностью 0,1 – 1,0 кА/м. Растворы для осаждения кобальтфосфорных покрытий содержат соль кобальта, восстановитель – гипофосфит натрия, комплексообразующие и буферные соединения. В табл. 104 приведены составы растворов и режимы осаждения покрытий сплавом кобальта с фосфором. При химическом кобальтировании с использованием боросодержащих соединений покрытие содержит бор 3 – 10% (по массе). Твердость кобальтборных покрытий после осаждения

составляет 4 – 7,5 ГПа, а после термообработки в вакууме при 300 – 500°C, в течение 1 ч возрастает до 12,7 ГПа.

Таблица 104. Составы растворов г/л и режимы химического осаждения кобальта.

№ раствора	CoCl ₂ ×6 H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ × H ₂ O	NH ₄ Cl	K(Na)C ₂ H ₅ O ₆ ×0,5 H ₂ O	pH	t, °C	**v _o с
1	30	20	50	200	9 – 10	90 – 92	7,6
2	30	20	50	-	9 – 10	90 – 92	16,0
3	-	27	-	265	8 – 10	90 – 100	24,0
4	40	27	265 – 270	-	8 – 10	90 – 100	10,0

Примечание: раствор 2 содержит цитрат натрия 35 г/л; раствор 3 – сульфат кобальта 47 г/л.

Включение бора в осадок вызывает резкое уменьшение максимальной и остаточной индукций кобальта. После термообработки значительно (с 0,64 до 15,2А/м) возрастает коэрцитивная сила кобальтборных покрытий. Покрытия сплавом кобальта с бором на медь, железо, титан осаждают из раствора с рН = 14,0 следующего состава, г/л:

хлорид кобальта 20, едкий натр 40, цитрат натрия 100, хлорид аммония 10, этилендиамин 60, боргидрид натрия 1,0 при 60°C и скорости осаждения 5 – 6 мкм/ч.

12.3. Меднение.

Химическое меднение применяют в гальванопластике, для защиты отдельных участков стальных деталей при цементации, нанесении металлических покрытий на диэлектрике в качестве подслоя, на который химическими или электрохимическими способами наносят покрытия других видов. Растворы для химического меднения содержат соль двухвалентной меди, восстановитель, вещество для связывания двухвалентной меди в комплекс, соединения поддерживающие рН раствора, добавки специального назначения. Практически единственным восстановителем, применяемым в растворах химического меднения, является формальдегид, позволяющий получать медные покрытия при комнатной температуре, сравнительно дешевый и доступный. Формальдегид катализирует реакцию восстановления меди, поэтому при определенных условиях реакция идет лишь на покрываемой поверхности, а в объеме раствора медь не восстанавливается. В табл. 105 приведены составы растворов для химического меднения. Растворы 1 – 2 высокостабильны, с пониженной концентрацией меди. Раствор 3 отличается высокой производительностью и большой скоростью осаждения покрытий. Раствор 4 применяют для осаждения толстых осадков меди.

Приготовление раствора. В одной емкости с дистиллированной водой растворяют сульфат меди и хлорид никеля, в другой — сегнетову соль, едкий натр и карбонат натрия. Затем первый раствор вливают во второй, тщательно перемешивают и доводят водой до расчетного уровня. В

последнюю очередь вводят стабилизатор (тиомочевину или тиосульфат натрия) Для ускорения процесса меднения стабилизатор лучше вводить после начала процесса металлизации. Для интенсификации процесса и увеличения срока службы раствора меднение целесообразно вести в ультразвуковом поле или с механическим перемешиванием, вводить в раствор при перемешивании кислород. Для повышения стабильности раствора в нерабочее время понижают его pH разбавленной в соотношении 1:5 серной кислотой. Перед эксплуатацией раствора требуемую величину pH устанавливают добавляя едкий натр. Раствор корректируют добавлением концентрированных растворов сульфата меди, едкого натра, а также формалина (40%). Стальные изделия меднят в растворе с pH = 11,5 состава, г/л: сульфат меди 30, едкий натр 50, карбонат натрия 30, сегнетова соль 100, формалин 30, при 20 - 25°C, скорость осаждения 2,5 мкм/ч. Основные нарушения работы ванн химического меднения и способы их устранения приведены в табл. 106.

Таблица 105. Составы растворов и режимы химического меднения.

№ раствора	$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	NaOH	$\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	CH_2O (40%) мл/л	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ мг/л	pH	t, °C	$v_{\text{ос}}$
1	10 - 15	50 - 60	2 - 3	10 - 15	2 - 3	10 - 15	0,5 - 1	12,6 - 12,8	15 - 25	1,0
2	15 - 20	60 - 80	5 - 7	15 - 20	-	10 - 20	2 - 3	12,5 - 12,8	15 - 25	5,0 - 0,8
3	25 - 35	170 - 180	25 - 35	40 - 50	4 - 6	20 - 25	1 - 3	12,8 - 13,0	15 - 25	2 - 4
4	25 - 35	-	20 - 30	30 - 40	-	20 - 25	-	12,5 - 12,8	15 - 28	-

Примечание: раствор 3 содержит этиловый спирт 10 - 15 г/л; раствор 4 содержит трилон Б 40 - 50 г/л, гексациано- (III) феррат калия 0,04 - 0,06, диэтилдитиокарбонат натрия 0,015 - 0,02, 10%? диэтилдамин 10 - 25.

Таблица 106. Основные нарушения работы ванн химического меднения и способы их устранения.

Дефекты покрытия или процесса.	Причины нарушения процесса.	Способ устранения.
Медь на активированной поверхности не осаждается.	Высокая кислотность раствора. Недостаточно формалина в растворе. Избыток стабилизатора.	Добавить щелочи. Добавить формалина. Ввести свежеприготовленный раствор без стабилизатора.
Не покрытие медью участки на покрываемой поверхности.	Неравномерное травление. Обильное газовыделение на поверхности покрываемой поверхности. Образование газовых мешков. Неравномерное смачивание поверхности деталей раствором.	Довести состав ванн травления до рецептурного. Изменить расположение деталей на подвеске. Производить встряхивание.
Покрытие шероховатое с темным оттенком.	Покрываемая поверхность перетравлена. Защелачивание раствора.	отрегулировать время травления. Подкислить раствор серной кислотой.
Самопроизвольное выделение металла на стенках ванны и в объеме раствора.	Наличие металлической меди или других посторонних примесей, способствующих восстановлению металла.	Тщательно отфильтровать раствор, очистить стенки ванны азотной кислотой.
Очень низкая скорость осаждения металла.	Низкая концентрация металла в ванне меднения и активирования. Низкая температура ванны меднения или (и) растворов активирования.	Откорректировать растворы до рецептурного. Подогреть растворы до требуемой температуры.

12.4. Серебрение.

Химическое серебрение применяют для металлизации разных диэлектриков – пластмассовых изделий, стекла при производстве зеркал, в гальванопластике, для получения токопроводящего подслоя при нанесении покрытий другими металлами. Растворы химического серебрения содержат соль серебра, восстановитель, комплексообразователь, а в некоторых случаях и стабилизирующую добавку. В качестве комплексообразователя в большинстве случаев используются аммиак, восстановителя – глюкозу, соли винной кислоты, а при серебрении из аэрозолей – гидразин, формальдегид, глюкозу, стабилизаторы – различные тиосоединения – цистин, диэтилдитиокарбамат натрия и др. В табл. 107 приведены наиболее распространенные составы растворов для химического серебрения. Раствор 1 используют для серебрения стекла. Раствор 2 с комбинированным восстановителем применяют для металлизации диэлектриков. Раствор 3 отличается высокой стабильностью. При нагреве раствора до 40 – 50°C скорость осаждения серебра достигает 5 – 6 мкм/ч. Используя раствор 4, можно получать светлые и блестящие осадки серебра, содержащие до 1% (по массе) медь с удельным электрическим сопротивлением 3 – 3,5×10⁸ Ом·м. Раствор 5 содержит в качестве восстановителя цианидные соединения. Используя его, можно получать серебряные покрытия на керамике, пластмассе, шероховатом стекле, изделиях сложной конфигурации. В растворе 6 серебрят изделия сложной конфигурации из меди и ее сплавов, алюминия и титана (по подслою меда или никеля).

Таблица 107. Составы, г/л, растворов и режимы химического серебрения.

№ Раствор а.	AgNO ₃	NaOH	NH ₃ 25%	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ×4 H ₂ O	t, °C	υ _{ос} , мкм/ч
1	5 – 6	3 – 4	10 – 12	-	8 – 10	0,3 – 0,4
2	5	3 – 4	10 – 12	1 – 2	15 – 25	0,5 – 0,6
3	3,5	4	12	1,5	20 – 25	0,8 – 1,0
4	2	pH≤12 ,8	12	1,5	20 – 25	0,5
5	10	60	-	-	50	2,5
6	10 – 50	-	-	-	20	5,0

Приготовление растворов. Для химического серебрения перед нанесением покрытия смешивают два или три раствора компонентов в дистиллированной воде. В первую очередь готовят комплексную соль серебра. Для этого расчетное количество нитрата серебра и едкого натра растворяют в отдельных емкостях в равных количествах дистиллированной водой. Затем эти растворы сливают в одну емкость и тщательно перемешивают. Образовавшийся гидроксид серебра растворяют аммиаком при перемешивании до образования прозрачного раствора серебряно – аммиачной соли. Рекомендуется использовать только свежеприготовленные растворы серебра.

В другой емкости готовят раствор восстановителя. При использовании комбинированного восстановителя – инвертированного сахара с сегнетовой солью—в первую очередь готовят раствор инвертированного сахара. Для этого 75 г сахара – рафинада растворяют в 500 мл воды и добавляют 10 мл 10% серной кислоты (возможно применение также азотной или винной кислоты до концентрации 0.01 – 0,02 н.). Раствор нагревают и кипятят до образования темно – желтого раствора. Концентрированный раствор инвертированного сахара может длительно сохраняться. Отдельно готовят раствор сегнетовой соли концентрации 40 г/л. Затем оба раствора сливают и для консервации восстановителя добавляют формалин (40%) 1 г/л. Непосредственно перед серебрением растворы комплексной серебряно – аммиачной соли и восстановителя сливают в рабочую емкость, причем на два объема комплексной серебряно аммиачной соли берут один объем восстановителя (разбавленного в 10 раз).

Серебрение из аэрозолей. В последнее время большое распространение получил способ химического серебрения из аэрозолей. При этом на покрываемую поверхность последовательно наносят посредством распыления два раствора, один из которых (А) содержит соль серебра и комплексообразователь, обычно аммиак, а второй – восстановитель (Б) – глюкозу, гидразин или его производные, формальдегид и др. Применяют комбинации следующих растворов А и Б (соотношение растворов на покрываемой поверхности 1 : 1).

Комбинацию 1 раствор А (нитрат серебра 25 г/л, 25% аммиак 50 мл/л) и

раствор Б (гидразинсульфат 9,5 г/л, 25% аммиак 10 мл/л) используют для серебрения пластмассовых изделий при 18 – 25 °С.

Комбинацию 2 раствор А (нитрат серебра 2,5 г/л, едкий кали 2,5 г/л, 25% аммиак 8 мл/л) и раствор Б (глюкоза 2,2 г/л) используют при 6 – 8°С в производстве граммпластинок.

Комбинацию 3 раствор А (нитрат серебра 80 мг/л, этилендиамин 0,2 г/л) и раствор Б (формальдегид 0,75 г/л, едкий натр 60 мг/л) используют при 18 – 25 °С для нанесения серебряных покрытий с высокой электропроводностью, составляющей после осаждения 30 – 40) нОм×м, а после кратковременной термообработки при 120°С снижающейся до 16 нОм×м, что соответствует электрическому сопротивлению пассивного серебра. Скорость осаждения из этого раствора достигает 1 мкм/мин.

12.5. Железнение.

Для химического железнения предложен раствор следующего состава, г/л:

сульфат железа 10, едкий натр 4, сегнетова соль 100, борогидрид натрия 10, рН = 12 использовать при 40°С, скорости осаждения 2 мкм/ч. Покрытие содержит бор ~ 6% (по массе). Твердость покрытия после осаждения составляет 4,5 ГПа, а после термообработки при 300°С в течение 1 ч – 16 ГПа. Покрытие магнитно, его коэрцитивная сила 7,7 – 8,9 кА/м.

12.6. Лужение.

Для химического осаждения олова на медь и ее сплавы химическим путем применяются растворы, составы которых приведены в таблице 108.

Таблица 108. Составы растворов химического лужения. (г/л).

№ раствора	SnCl ₂ ×2 H ₂ O	H ₂ SO ₄	C ₄ H ₅ O ₆	(NH ₂) ₂ CS	«Прогресс»	t, °С
1	5 – 8	30 – 40	-	35 – 45	-	18 – 25
2	5.5	-	35	50	1.0	60 – 70

Приготовление раствора. В рабочей емкости растворяют расчетное количество кислоты, затем хлорид олова. В последнюю очередь в раствор вводят тиомочевину. Одного литра раствора достаточно для покрытия поверхности до 50 дм². При снижении содержания олова в растворе до 3 г/л, раствор необходимо корректировать или заменить. Процесс химического лужения используется, главным образом, для защиты медной поверхности от окисления при пайке коррозионно нестойкими флюсами (например, спирто – канифольным) при изготовлении печатных плат.

12.7. Палладирование.

Химическое палладирование. Применяют для повышения термоизносостойкости и электропроводности поверхностного слоя

деталей, а также для замены золота и других драгоценных металлов. Химическое покрытие палладием наносится непосредственно на сталь, никель, серебро. Медь и ее сплавы перед химическим палладированием покрываются серебром или никелем. Для химического палладирования при 50 – 55°C, $v_{oc} = 1 - 2$ мкм/ч, $\rho_3 = 3$ см³/см², используется раствор состава хлорид палладия 4 г/л, 25% аммиак 300 – 350 мл/л, трилон Б 12 г/л, гидрат гидразина 2 г/л. В процессе нанесения покрытия детали желательно встряхивать.

Приготовление раствора. Расчетное количество хлорида палладия растворяют при нагревании до 50 – 60°C в $1/2$ расчетного количества аммиака; затем добавляют трилон Б и оставшееся количество аммиака, раствор отфильтровывают. Перед загрузкой деталей в ванну вводят 5% раствор гидрата гидразина. Через каждые 30 мин использования раствора в него вводят половинное количество рецептурного значения гидразин гидрата. Раствор чувствителен ко всякого рода примесям. Для химического осаждения сплава палладия с фосфором на поверхность кремния, металлов и диэлектриков используется процесс «Лимеда ХПФ». Осаждение ведут из раствора состава, г/л: хлорида палладия 2,0, этилендиамин (100%) 28, гипофосфит натрия 10, при $t = 60 - 70^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4 - 10$, $\rho_3 = 4$ дм²/л, $v_{oc} = 1,5 - 2,0$ мкм/ч.

12.8. Хромирование.

Для химического хромирования меди и медных сплавов предложен раствор состава, г/л: фторид хрома 17, хлорид хрома 1,2, цитрат натрия 8,5, гипофосфит натрия 8,5, использующийся при 70 – 90°C. Приготовление 1 л раствора. В емкость из стекла или фарфора наливают 0,5 л воды, нагревают ее до 65°C и последовательно растворяют фторид хрома, хлорид хрома, цитрат натрия и в последнюю очередь гипофосфит натрия. Затем раствор доливают водой до рабочего уровня и нагревают до рабочей температуры. В табл. 109 приведены состав растворов для химического хромирования изделий из стали.

Таблица 109. Составы растворов и режимы химического хромирования.

№ Раствор а.	$\text{CrF}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH мл/л	$(\text{COOHNa})_2$	NaOH (20%, мл/л)	$t, ^\circ\text{C}$	pH	$v_{oc},$ мкм/ ч
1	17	8,5	8,5	14	-	14	70 - 90	-	-
2	-	40	10 - 20	14	-	14	10 0	4 - 6	2,5
3	16	-	10	-	4,5	-	75 - 90	4 - 6	7,5
4	-	10	10	-	9	-	75 - 90	8 - 10	7,5

Примечание. Электролит 1 содержит хлорид хрома 1,4 г/л; электролит 2 – ацетаты хрома 30 г/л, никеля 1 г/л и гликолевый натрий 40 г/л; электролит 3 – хлорид хрома 1 г/л и ацетат натрия 10 г/л; электролит 4 – бромид хрома 1 г/л и йодид хрома 1 г/л.

Раствор 1 готовят в той же последовательности, что и для химического

хромирования деталей из меди. Уксусную кислоту и едкий натр вводят последними.

Раствор 2 может непрерывно работать в течение 8 ч, но при ежечасной корректировке гипофосфитом натрия по 2,8 г/л ледяной уксусной кислотой и едким натром по 2,5 мл/л. Через каждые 4 ч работы раствор необходимо фильтровать и добавлять половину всех компонентов. Растворы 3 и 4 – высокоскоростные растворы химического хромирования. Покрытия из этих растворов – плотные, беспористые, серого цвета, сцепление удовлетворительное. После полирования поверхность становится блестящей.

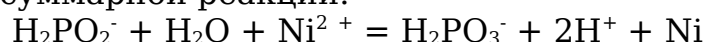
П. С. Мельников. «Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении» 1979 г.

Химические покрытия металлами и сплавами.

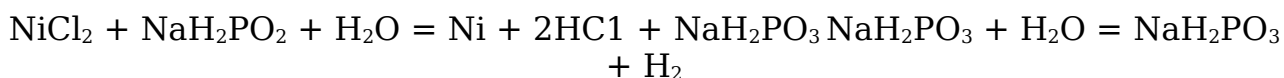
Наибольшее распространение нашли химические покрытия никелем, медью, серебром, палладием, кобальтом и реже оловом, хромом и другими металлами.

Никелирование.

Восстановление ионов никеля из растворов происходит за счет окисления гипофосфита по суммарной реакции:



При этом восстановление может протекать следующим образом:



или $\text{H}_2\text{PO}_2^- = \text{PO}_2 + 2\text{H}^+$ (разложение гипофосфита)

$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H} = \text{Ni} + 2\text{H}^+$ (восстановление никеля).

24. Свойства химического и гальванического покрытия никелем

Параметр	Покрытие	
	химическое	гальваническое
Температура плавления, °С	890	1450
Удельное сопротивление, Ом·мм	$\sim 60 \times 10^{-5}$	$\sim 8,5 \times 10^{-5}$
Магнитная восприимчивость, %	4	37
Твердость по Виккерсу	550	250
Продольная деформация, %	3 - 6	10 - 30
Прочность сцепления с основой, кгс/мм ²	35 - 50	35 - 45

Выделяющийся водород восстанавливает также фосфит до фосфора, поэтому никелевое покрытие содержит 6 – 8% фосфора, который во многом определяет его специфические свойства (табл. 24). Несмотря на

то, что никель, осажденный химическим способом, обладает значительной коррозионной стойкостью, он не может быть применен для защиты от коррозии в среде азотной и серной кислот. После термической обработки такой никель имеет твердость HV 1000 – 1025. В основном технологический процесс никелирования сводится к следующему. Детали из стали, меди и ее сплавов готовят так же, как и под гальванические покрытия. Никелирование ведут в растворе следующего состава (г/л):

Никель сернокислый.....20

Гипофосфит натрия25

Натрий уксуснокислый.....10

Тиомочевина (или малеиновый ангидрид).....0,003 (1,5-2)

Температура 93 + 5°C, скорость осаждения 18 мкм/ч (при 90°C и плотности загрузки 1 дм²/л), pH = 4,1 – 4,3. Детали в процессе никелирования необходимо встряхивать. Допускается замена тиомочевины малеиновым ангидридом в количестве 1,5 – 2 г/л. Для инициирования осаждения никеля на деталях из меди и ее сплавов необходимо обеспечить их контакт со сталью или алюминием. Процесс ведут в фарфоровых емкостях или стальных, футерованных полиэтиленовой пленкой, а также в емкостях из силикатного стекла.

При скоростном осаждении и при большой плотности загрузки деталей несложного профиля рекомендуется применять раствор следующего состава (в г/л):

Никель сернокислый....60

Гипофосфит натрия.....25

Натрий уксуснокислый.....12

Кислота борная.....8

Аммоний хлористый.....6

Тиомочевина.....0,003

Температура раствора 93±5°C, скорость осаждения 18 мкм/ч (при 90°C и плотности загрузки 3 дм²/л), pH = 5,6 – 5,7. После химического никелирования детали промывают в уловителе, затем в проточной холодной и горячей воде, сушат при 90±10°C в течение 5 – 10 мин и термически обрабатывают при 210±10°C в течение 2 ч (с целью снятия внутренних напряжений и повышения прочности сцепления с основой). Далее в зависимости от условий эксплуатации детали покрывают лаком, обрабатывают гидрофобной жидкостью (ГКЖ и др.) или без обработки подают на сборку.

Основными причинами некачественного покрытия при химическом никелировании являются:

- 1) самопроизвольное осаждение никеля в виде черных точек из – за плохой очистки ванн, наличия следов никеля или других очагов кристаллизации на дне и стенках ванны, а также из-за перегрева раствора;
- 2) наличие непокрытых мест на деталях сложной конфигурации из-за образования газовых пузырей и неравномерного омывания деталей раствором;
- 3) частичное отложение никеля на внутренней поверхности ванны из-за касания деталями стенок или дна ванны в процессе никелирования;

- 4) снижение кислотности раствора (растрескивающееся, хрупкое покрытие);
 5) увеличение кислотности раствора (покрытие грубое и шероховатое).
 Значение pH корректируют, добавляя 10% раствор уксусной кислоты или едкого натра.

25. Значения толщины покрытий в зависимости от условий эксплуатации

Условия эксплуатации	Толщина покрытия, мкм.
Внутри помещения	10 - 12
Вне помещения	20 - 25
В агрессивной среде	30 - 50
При повышенном износе	50 - 75

Детали из кремния никелируют в щелочных растворах следующего состава (в г/л):

Хлорид никеля.....30

Гипофосфит натрия.....10

Цитрат натрия.....100

Хлорид аммония.....50

Скорость осаждения 8 мкм/ч, pH = 8 - 10 (за счет введения NH_4OH).

Порядок химического никелирования керамики: обезжиривание в щелочных растворах и химическое растравливание поверхности (смесь серной и плавиковой кислот), сенсibilизация в растворе (150 г/л) гипофосфита натрия при 90°C, никелирование в щелочной ванне. Толщина покрытий деталей в зависимости от условий их эксплуатации указана в табл. 25. Содержание фосфора в осадках зависит от pH электролита и длительности процесса никелирования. С увеличением толщины покрытия содержание фосфора в них увеличивается. Причиной тому является истощение раствора и снижение pH в результате образования соляной или серной кислоты. Так, при pH = 5,5 в осадках содержится 7,5% фосфора, а при pH = 3,5 - 14,6%. Повышение твердости покрытия до 1100 - 1200 кгс/мм² при 200 - 300°C вызывается выделением фазы Ni_3P , которая кристаллизуется в тетрагональной системе с постоянной кристаллической решетки $a = b = 8,954 \times 10^{-10}$ м и $c = 4,384 \times 10^{-10}$ м. Максимум твердости никеля соответствует 750°C. Модуль упругости при этом составляет 19000 кгс/мм². Предел прочности при растяжении равен 45 кгс/мм² (при 20°C) и 55 кгс/мм² после термообработки при 200°C в течение 1 ч. Коэффициент трения покрытия (при нагрузке > 10 кгс) после его нанесения такой же, как и блестящего хрома. Удельный износ никелевого покрытия при 100°C составляет 2×10^3 мм³/м.

При перемешивании кислого раствора увеличивается блеск осадков и скорость осаждения. Если процесс осаждения прерывается на несколько минут, то детали можно загружать в ванну без дополнительного активирования. При длительном перерыве (24 ч) детали следует хранить в холодном растворе никелирования, а затем переносить в рабочую ванну. Скорость осаждения металла тем меньше, чем ниже pH раствора. Кроме того, скорость является функцией отношения $\text{Ni}^{2+} : \text{H}_2\text{PO}_2$. Для нормальной кислой ванны оно должно колебаться в пределах 0,25 - 0,60 (для буферированной ацетатом 0,3 - 0,4).

При наличии солей аммония уменьшается скорость осаждения. Во вновь приготовленных растворах скорость осаждения сначала высокая, а затем по мере старения падает. Так, в ацетатных и цитратных растворах она уменьшается с 25 до 2 – 5 мкм/ч. Наиболее оптимальная скорость осаждения ~ 10 мкм/ч. Блеск покрытия определяется качеством подготовки поверхности основы, которую следует полировать. В щелочных ваннах покрытия получаются более блестящими, чем в кислых. Покрытия, содержащие $\leq 2\%$ фосфора – матовые, 5% фосфора – полублестящие и $\geq 10\%$ фосфора – очень блестящие, но с желтоватым оттенком. Разброс по толщине покрытия 30 мкм даже на деталях сложной конфигурации составляет, например, не более 1 – 2 мкм. Когда ванна работает при постоянном значении pH, количество фосфора в покрытии пропорционально концентрации гипофосфита в ванне. Нормальное содержание фосфора в покрытии 5 – 6%. Содержание фосфора тем выше, чем больше отношение $\text{H}_2\text{PO}_2 : \text{Ni}^{2+}$. На низкоуглеродистых сталях адгезия никелевых покрытий очень высокая (2200 – 4400 кгс/см²), но ухудшается, если температура раствора понижается до 75°C. Адгезия на сталях, легированных Al, Be, Ti, и сплавах на основе меди зависит от способа обработки поверхности и улучшается последующей термообработкой при 150 – 210°C.

Первым признаком нарушения стабильности состава раствора является образование белой пены вследствие чрезмерного выделения водорода во всем объеме ванны. Затем появляется очень мелкая черная взвесь Ni—P, которая ускоряет реакцию разложения раствора.

Причинами преждевременного разложения раствора могут быть: слишком быстрое введение щелочи и гипофосфита (следует добавить разбавленного водного раствора при интенсивном перемешивании); локальный перегрев; слишком высокое содержание гипофосфита (нужно понизить pH и температуру); внесение палладия в раствор с деталями, активированными в PdCl_2 , неправильное соотношение суммарной площади деталей к объему раствора. Уровень раствора в ванне необходимо поддерживать постоянным, так как понижение его за счет испарения приводит к концентрированию раствора. В процессе покрытия деталей не следует допускать отключения нагревателей (пар, теплоэлектронагрев и др.).

В отличие от гидразина, гипофосфит натрия обладает важным преимуществом, так как в осадке содержится в 8 – 10 раз меньше газов. Добавка тиосульфата натрия способствует снижению пористости никеля. Так, при толщине 20 мкм она снижается от 10 до 2 пор/см². При выборе материала для ванны следует учитывать, что растворы испаряются при температуре, приблизительно равной температуре кипения, и имеют высокую чувствительность к различным загрязнениям. Кроме того, материал должен быть стойким к HNO_3 , так как периодически со стенок ванны приходится удалять осадки никеля. Ванны объемом 20 л изготавливают из пирекса, а большего из полированной керамики. Внутреннюю поверхность стальных емкостей покрывают стекловидной эмалью. Ванны из коррозионно-стойкой стали необходимо пассивировать концентрированной азотной кислотой в течение нескольких часов. Для предотвращения возникновения гальванопар между стальной ванной и покрываемыми деталями ее стенки необходимо футеровать стеклом или резиной. В качестве футеровки в ваннах малой емкости используют полиэтиленовые вкладыши. После каждой выгрузки деталей электрические нагреватели стержневого типа необходимо протравливать в HNO_3 . Дефектные покрытия с деталей из стали, алюминия и титана

следует удалять в концентрированной азотной кислоте при температуре не выше 35°C, с деталей из коррозионно-стойких сталей в 25% растворе HNO₃, а с латунных и медных – анодным растворением в H₂SO₄.

С целью улучшения стабильности состава раствора зарубежные фирмы рекомендуют добавлять соли хрома. Пористость покрытий, полученных в растворе, содержащем 10 г/л K₃Fe(CN)₆ и 20 г/л NaCl, определяют в течение 10 мин. Поры совершенно отсутствуют при толщине покрытия > 100 мкм.

Меднение.

Детали из латуни, обезжиренные обычным способом, из меди и ее сплавов, погружают в раствор следующего состава (в мл):

Вода.....750

Фосфорная кислота (85%).....150

Уксусная кислота (концентрированная).....100

Перекись водорода (30%).....100

Глицерин.....10

Оптимальная температура меднения 85 – 90°C, время меднения 5 – 10 мин. В одном литре раствора можно обрабатывать 0,25 м² латунных деталей. Раствор корректируют перекисью водорода (~ 3 мл H₂O₂ на 1 л раствора). Меднение латуни происходит вследствие преимущественного растворения поверхностного слоя цинка. Образующийся медный слой имеет прочное сцепление с латунью. Толщина медного слоя прямо пропорциональна времени меднения: при 5 мин она равна 5 – 6 мкм, при 10 мин 10 – 12 мкм.

Для химического меднения стекла и гетинакса применяют состав (в г/л):

CuS₄×5H₂O.....7

NiCl₂×6H₂O.....2

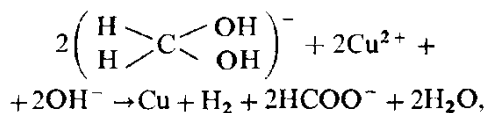
Сегнетова соль.....22

NaOH.....4,5

Na₂CO₃.....2

CHON (40%), мл.....26

Температура раствора 20 – 25°C, pH = 12,1 – 12,2, время выдержки 10 – 15 мин. Стекло или гетинакс предварительно обезжиривают в спирте, сенсibiliзируют в растворе, содержащем 50 г/л SnCl₂×2H₂O и 10 мл/л HCl, после чего промывают и активируют 1 – 2 мин в растворе PdCl₂ (0,25 г/л) и HCl (10 мл/л). Плотность загрузки при меднении должна составлять 0,5 дм²/л. Медные покрытия без ионов никеля имеют неудовлетворительную адгезию со стеклом и гетинаксом. Ионы никеля снижают скорость меднения (0,4 мкм/ч вместо 0,6 мкм/ч). При этом никель восстанавливается и в количестве 3 – 4% по массе входит в медное покрытие. Однако при pH > 13 ионы никеля перестают влиять на скорость осаждения меди, и адгезия покрытия к основе ухудшается. Следовательно, восстановление никеля оказывает выравнивающее действие. При этом ионы никеля восстанавливаются не водородом, который образуется в реакции, а непосредственно в процессе взаимодействия с формалином:



Такие растворы меднения имеют малую устойчивость в работе, поэтому для стабилизации их необходимо перемешивать и непрерывно фильтровать. Для получения блестящих осадков в раствор рекомендуется вводить тиомочевину (~ 0,03 - 0,05 г/л). Химическое меднение нашло широкое применение при изготовлении печатных плат из стеклотекстолита, гетинакса и других диэлектриков, а также при изготовлении медных зеркал. Существующие формальдегидные растворы для химического меднения обеспечивают получение качественных покрытий толщиной до 1 мкм.

Лужение.

Чтобы предотвратить окисление поверхности деталей из меди и ее сплавов, которое значительно затрудняет пайку, применяют химическое лужение.

Наибольшее применение нашел раствор (в г/л):

$\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$5 - 8
 NH_2CSNH_235 - 45
 H_2SO_430 - 40

Температура $20 \pm 5^\circ\text{C}$, плотность загрузки 0,5 дм²/л, скорость осаждения 0,5 - 1,0 мкм/ч. В 1 л раствора можно покрыть 30 - 50 дм² поверхности. В радиоэлектронной промышленности детали из меди и ее сплавов лудят в следующем растворе (в г/л):

Олово двухлористое.....10 - 20
 Тиомочевина.....80 - 90
 Кислота соляная, мл/л.....15 - 20
 Натрий хлористый.....75 - 80

Температура $60 \pm 5^\circ\text{C}$, время выдержки 25 - 30 мин, плотность загрузки 2 - 3 дм²/л, предельная толщина покрытия 1 мкм. После лужения детали промывают проточной холодной и горячей водой по 0,5 мин, сушат при $90 \pm 10^\circ\text{C}$ и контролируют внешний вид и сплошность осадка. Для приготовления раствора необходимо в соляную кислоту добавить расчетное количество двухлористого олова и тщательно перемешать до полного растворения олова. Затем ввести необходимое количество хлористого натрия и тиомочевины. Раствор доводят до заданного объема дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы для химического лужения имеют одноразовое применение. Основные дефекты при химическом лужении: матовые пятна из-за неравномерного травления деталей перед покрытием; слишком тонкое покрытие либо отсутствие его при истощении раствора и плохой подготовке деталей или слишком интенсивном перемешивании раствора.

Кобальтирование.

Для металлизации полиэтилентетрафталатной пленки применяют раствор (в г/л):

$\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$35
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$20
 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$35

Температура 85 – 90°C, содержание фосфора в осадках до 5%, pH = 8 – 10. Подготовка пленки под кобальтирование заключается в следующем. Ее обрабатывают в растворе H_2SO_4 (250 г/л) и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (30 г/л) при 80 – 85°C в течение 0,5 мин. После промывки в дистиллированной воде ее погружают на 0,5 мин в раствор NaOH (3,3N) при 80 – 85°C и вновь промывают. Сенсибилизируют и активируют обычным способом для диэлектриков. Известен раствор (в г/л):

$\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$7,5
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$3,5
 NH_4Cl12,5
 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$17,9
NaOH.....до pH = 8,2

Температура 80°C (без перемешивания). Добавка тиомочевины способствует уменьшению микронапряжений в кобальтовых покрытиях. Однако при этом скорость осаждения кобальта падает. Для химического осаждения кобальта и сплава Co – Ni применяют следующие растворы (в моль/л):

Хлористый кобальт....0,06
Сегнетова соль.....0,42
Гидразин.....1,8

Температура раствора 95°C, pH = 11,8, скорость осаждения 4,5 мкм/ч.

Хлористый кобальт....0,01
Хлористый никель0,02
Гидразин.....1,6
Сегнетова соль.....11,6

Температура раствора 95°C, pH = 11,6. Кобальт осаждают на никель или сталь, а сплав Co – Ni только на никель. Указанные растворы устойчивы в пределах pH = 11,4 – 12,2.

Скорость осаждения кобальта возрастает с увеличением концентрации гидразина, pH и температуры раствора. При 70 – 75°C кобальт практически не осаждается. Суммарная скорость осаждения сплава Co – Ni выше, чем отдельно Co и Ni. Состав сплава регулируют изменением отношения концентраций солей металлов в растворе, причем отношение Co : Ni в осадке выше, чем в растворе.

Серебрение в основном применяют для изготовления стеклянных зеркал и покрытия некоторых деталей из меди и ее сплавов с целью улучшения их паяемости. Для производства зеркал используют раствор (в мл):

AgNO_3 , г/л.....12
KOH.....20
Аммиак (20%-ный).....24 – 26
Сахар, г/л.....100
 $\text{H}_2\text{SO}_4(1,84)$1,2

Серебрение ведут последовательно 3 – 5 раз в свежих порциях раствора по 5 – 10 мин в каждой. Каждый раз детали промывают холодной водой, слегка протирая ватным тампоном. Раствор готовят следующим образом.

I раствор. Взвешивают 12 г AgNO_3 , растворяют в 700 мл дистиллированной воды, добавляют 24 – 26 мл аммиака и перемешивают. Затем 20 мл 50% раствора KOH разбавляют водой до 300 мл и все это при перемешивании вливают в раствор азотнокислого серебра с аммиаком. *II раствор.* Взвешивают 100 г сахара, растворяют в 800 мл теплой дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр и разбавляют водой до объема 1 л. После этого добавляют 1,2 мл H_2SO_4 (1,84), кипятят 10 мин, охлаждают, доводят объем до 1 л и перемешивают. Растворы I и II хранят отдельно, причем I раствор в посуде из темного стекла, и смешивают непосредственно при серебрении.

Для серебрения деталей сложной конфигурации из меди и ее сплавов необходимо применять раствор (в г/л):

AgCN2

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$10

KCN (свободный).....1

Температура раствора 96°C , $\text{pH} = 13,5$; плотность загрузки $0,25 \text{ дм}^2/\text{л}$, скорость осаждения $5,2 \text{ мг/см}^2/\text{ч}$. Наряду с химическим серебрением в промышленности для получения покрытий толщиной до 20 мкм применяют контактное химическое серебрение. При этом серебро осаждают из раствора (в г/л):

Серебро азотнокислое (в виде металла).....10 – 15

Калий железистосинеродистый.....25 – 30

Калий углекислый.....10 – 20

Температура $52 \pm 3^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5 - 7,5$; детали необходимо встряхивать. При плотности загрузки $3 \text{ дм}^2/\text{л}$ скорость осаждения составляет 5 мкм/ч . Осаждение покрытия ведут в контакте с алюминием или магнием при соотношении поверхностей 1 : 6. Значение pH корректируют добавлением раствора азотной кислоты (1 : 1). В процессе серебрения каждые 30 мин следует проверять pH раствора и корректировать добавлением комплексной соли серебра. Основные дефекты при химическом серебрении: черные пятна на покрытии, пригар, коричневый оттенок покрытия. Во избежание дефектов второго вида контакт покрываемой детали с алюминиевой пластиной следует осуществлять вне раствора. Если покрытие имеет коричневый оттенок, то необходимо повысить pH раствора.

Химическое палладирование.

В промышленности применяют раствор (в моль/л):

PdCl_2 0,02

NH_4OH 0,7

NaH_2PO_20,1 – 0,2

Готовят растворением навески хлористого палладия в 25% растворе аммиака при нагревании, после чего добавляют тиосульфат ($1,5 \times 10^{-4}$), а

после охлаждения – гипофосфит. Значение pH поддерживают равным 8 – 10, температура 40 – 50°C, скорость осаждения при 40°C составляет 2 – 3 мкм/ч, при 60°C – 6 – 8 мкм/ч. Никелированные детали перед палладированием обезжиривают венской известью и активируют в растворе HCl (1:1). Известен также состав (в моль/л):

Хлористый палладий.....0,05 – 0,055

Пирофосфат натрия0,11 – 0,12

Аммиак (25%)8

Фторид аммония.....0,3 – 0,4

Гипофосфит.....0,05

Температура 45 – 50°C, pH = 10. Осадок содержит до 2,5% P. Из указанного раствора получают гладкие и светлые осадки толщиной ~ 10 мкм на никеле, меди, серебре, кобальте, платине, латуни, бронзе, коваре, графите и стеклотекстолите. Раствор можно хранить после нескольких часов работы в течение двух месяцев. При 20°C скорость осаждения палладия незначительная (0,3 – 0,4 мкм/ч), но стабильность электролитов равна 70 – 80 ч. С уменьшением pH и увеличением концентрации фторида аммония стабильность раствора падает, скорость палладирования растет. С увеличением концентрации соли палладия и гипофосфита натрия скорость растет, а стабильность снижается. Максимальное соотношение $\text{PdCl}_2 : \text{NaNH}_2\text{PO}_2$ равно единице. Ионы цинка, железа, никеля и меди в растворе приводят к снижению его стабильности в 3 – 7 раз.

При золочении применяют цитратно – цианидный раствор следующего состава (в г/л):

Au (в виде цианида).....2 – 4

Лимонная кислота.....50

Хлористый аммоний.....75

Гипофосфит натрия.....10

Температура 92 – 96°C, pH = 4,5 – 5,0. Скорость осаждения (~ 2 мкм/ч) в основном зависит от соотношения объема ванны к поверхности золочения. Блеск осадков золота определяется блеском основы. Однако при толщине > 5 мкм покрытия становятся матовыми. Как и при химическом никелировании, покрытия Должны содержать фосфор, но в действительности они состоят из чистого золота. Однако при pH > 6 они содержат < 1% фосфора. Химическому золочению можно подвергнуть все металлы, кроме меди и ее сплавов. Золочение последних необходимо вести с подслоем серебра или никеля. За рубежом нашел применение для химического золочения различных металлов и сплавов раствор состава (моль/л):

KAu(CN)_20,02 – 0,03

KCN.....0,02

KOH.....0,8

Диметилборан $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$0,05 – 1

Температура раствора 60 – 85°C. При этих условиях получают мягкие покрытия средней пористости, не содержащие бора. С увеличением концентрации KOH скорость образования покрытия снижается, а с увеличением концентрации диметилборана она повышается. Такое

поведение связано с особенностями восстановительной реакции:



С увеличением концентрации KCN в обоих случаях скорость осаждения уменьшается. С увеличением восстанавливающих добавок скорость золочения увеличивается линейно. Детали из меди и никеля следует предварительно золотить гальванически (на 0,2 – 0,3 мкм), чтобы избежать растворения этих металлов в растворе химического золочения. Для химического золочения применяют раствор с гидразином (в г/л):

Дицианоаурат калия (в виде металла).....1 – 1,2

Бикарбонат натрия.....120 – 160

Сернокислый гидразин.....2

Лимоннокислый аммоний.....5 – 8

Раствор готовят следующим образом. Бикарбонат натрия растворяют в горячей (80 – 100°C) воде при перемешивании и выдерживают при 85°C в течение 10 – 15 мин, затем фильтруют. Дицианоаурат калия растворяют в воде и вливают в раствор бикарбоната. Отдельно в горячей воде растворяют сернокислый гидразин и лимоннокислый аммоний. Растворы фильтруют (сначала сернокислый гидразин, затем лимоннокислый аммоний) и вливают в раствор дицианоаурата и бикарбоната. Наиболее ответственным фактором при золочении является температура раствора, так как она способствует установлению равновесия между ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} . Раствор используют 6 раз, корректируя его перед каждой загрузкой деталей раствором бикарбоната натрия и дицианоауратом калия.

Хромирование.

Покрытие меди, никеля и их сплавов основано на вытеснении хрома из водных растворов его фтористых и хлористых солей в присутствии лимоннокислого натрия или пирогосфата натрия в качестве комплексообразователей. Наибольшее применение нашел раствор следующего состава (в г/л):

Фторид хрома.....5 – 10

Хлорид хрома..... 5 – 10

Пирогосфат натрия.....75 – 100

Цитрат натрия.....25 – 30

Температура раствора 98 – 100°C, pH = 8 – 11, скорость осаждения 0,10 – 0,15 мкм/ч. Обычно процесс хромирования занимает 30 мин и прекращается, когда вся поверхность деталей покроется хромом. Покрытие имеет мелкокристаллическую структуру и малую пористость (1 – 2 поры/см²). В большинстве случаев названный раствор применяют при хромировании по предварительно осажденному подслою никеля.

С. Вирбилис, «Гальванотехника для мастеров» перевод с польского, 1990 г.

Химическое никелирование.

Этот процесс был в свое время одним из главных в технической специальной литературе, и казалось, что он создает сильную конкуренцию для традиционного электролитического никелирования. В

настоящее время его оценивают более спокойно и применяют, когда для этого есть техническое и материальное обеспечение. Основным преимуществом никелевых покрытий, нанесенных химическим путем, является однородная толщина независимо от формы изделия. Это характерно для всех процессов осаждения металла без применения тока. Особенностью химического никелирования является непрерывное осаждение слоя, что создает возможность образования покрытий любой толщины. Ванны для химического никелирования состоят из соли никеля, гипофосфита натрия и добавок. Основой являются соли никеля и гипофосфит натрия.

Существуют две разновидности ванн для химического никелирования – кислая и щелочная. В качестве солей никеля, в основном, применяют сульфат или хлорид никеля относительно небольшой (~5 г/л) концентрации. Содержание гипофосфита достигает 10 – 30 г/л. Добавки вводятся в виде комплексообразующих соединений, ускоряющих осаждение никеля, и стабилизаторов, препятствующих разложению электролита. В качестве комплексообразующих соединений в специальной литературе упоминаются гликолевая, молочная, лимонная и аминокислоты. Ускоряющими являются янтарная, малоновая, пропионовая, масляная, валериановая и другие кислоты. Для стабилизации служат в основном соединения свинца, тиосульфат, тиомочевина и т.д. Ниже приведены примеры двух ванн для химического никелирования, г/л:

Ванна	1	2
Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	20 - 30	-
Ацетат натрия ($\text{CH}_3 \times \text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$)	10 - 15	-
Молочная кислота ($\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$)	25 - 30	-
Тиомочевина (H_2NCSNH_2)	0,0005 - 0,001	-
Гипофосфит натрия ($\text{NaHPO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$)	15 - 20	15 - 25
Хлорид аммония NH_4Cl		30 - 40
Цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)		35 - 50
Аммиак (NH_4OH)		70 - 100
Хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)		20 - 30

Ванна 1 кислая, лучше всего работает при $\text{pH} = 4,3 - 4,8$. Рабочая температура ванны 85 – 90°C должна поддерживаться все время всего процесса никелирования.

Для регулирования pH служит разбавленный (например, 5%) раствор едкого натра.

Готовят ванну 1 следующим образом: в дистиллированной воде, нагретой до температуры 60°C, сначала растворяют ацетат натрия, затем сульфат никеля и добавляют молочную кислоту, предварительно нейтрализованную едким натром до $\text{pH} = 3,5 - 4$. Нагрев ванну до 85 °C, добавляют гипофосфит натрия. После этого можно приступить к никелированию. Концентрация тиомочевины очень мала и в условиях мастерской нет возможности взвешивания с точностью до долей грамма. Так как избыток тиомочевины может привести к полной задержке процесса никелирования, лучше полностью отказаться от этого стабилизатора и воспользоваться ванной без тиомочевины.

Ванна 2 щелочная. В дистиллированной воде, нагретой до 60°C, растворяют цитрат натрия, хлориды аммония и никеля, добавляют порциями при постоянном перемешивании раствор аммиака с целью достижения $\text{pH} = 8 - 9$. При этом происходит заметное изменение цвета раствора с зеленоватого на голубой. После подогрева до 80°C добавляют гипофосфит и, – ванна готова к эксплуатации. Приведенная информация очень общая и мало отражает практическую сторону никелирования. При $t < 80^\circ\text{C}$ эффективность ванны очень низка. При 90°C получают в течение 1 ч слой никеля толщиной 10 – 20 мкм. При дальнейшем повышении температуры, например, до 95 °C получают более толстые слои, но стабильность ванны снижается. В определенный момент может наступить внезапное разложение ванны, что сопровождается появлением черного порошка на дне и стенках ванны. Такая ванна непригодна для дальнейшего использования. Серьезной проблемой является выбор соответствующих рабочих емкостей. В промышленных условиях применяют сложные установки из коррозионностойкой стали, тогда как для никелирования в малом объеме в основном служат стеклянные, фарфоровые или эмалированные емкости. Наилучшим способом нагрева малых и средних емкостей является водяная рубашка. Опустив 5 л. стеклянный сосуд в эмалированный 10 л. бак с водой, мы можем получить водяную рубашку, пригодную для газо – или электронагрева ее до температуры кипения. В стеклянном сосуде можно достичь температуры 83 – 85 °C, достаточной для проведения процесса. Высокая температура и сильное газовыделение на поверхности изделий фиксируется обслуживающим персоналом по сильному неприятному запаху. Очевидно, что вся установка должна находиться под вытяжкой. Как видно, вся процедура не проста, вследствие чего применение химического никелирования ограничено теми случаями, когда неприменимы электролитические методы. Например, металлические сильфоны в виде цилиндрической гармошки, применяемые для измерения давления при пневморегулировке, невозможно никелировать электролитически из-за сложной геометрической формы. Химическое никелирование является прекрасным решением этой проблемы. Стальные изделия можно никелировать химически без затруднений. На меди и латуни осаждение никеля начинается после кратковременного контакта с менее 'благородным металлом, например, железом или алюминием. Для никелирования алюминиевых сплавов обычно применяют щелочные ванны (например ванну 2). На стенках и дне сосуда, применяемого для химического никелирования, могут оседать мелкие частички никеля, в особенности, если поверхность сосуда не очень гладка, имеет царапины. Перед дальнейшим использованием такого сосуда необходимо устранить осевшие частички никеля, растворяя их в азотной кислоте.

Свойства покрытий.

Никелевое покрытие, полученное химическим путем, содержит кроме никеля в значительных количествах фосфор в зависимости от состава ванны и условий осаждения. Установлено, что в кислых растворах получают более богатые фосфором покрытия, чем в щелочных растворах. Фосфор оказывает заметное влияние на магнитные свойства и, следовательно определение толщины слоя никеля магнитными методами сопряжено с заметными ошибками. Твердость свежесосажденного покрытия ~5 кН/мм². Нагрев до 400°C в течение 1 ч повышает твердость до 8 – 10 кН/мм², что ненамного уступает твердости хромовых покрытий.

При 400°C химические покрытия приобретают цвет от желтого до гранатового. Во избежание этого покрытые детали следует нагревать в защитных средах. Нагрев до 400°C может отрицательно влиять на механические свойства подложки, поэтому некоторые применяют более низкие температуры, значительно увеличивая время обработки, например, 290°C в течение 10 ч. Кроме того, не установлено, что максимальная твердость очень полезна, так как например, в химических покрытиях твердостью выше 9 кН/мм² наблюдались трещины. Рекомендуется термическая обработка в температурной области 250 – 290°C, что должно обеспечить твердость – 8 кН/мм². Довольно своеобразные результаты были получены при исследовании механической износостойкости. Лучшие результаты были получены на покрытиях, термически обработанных при 650°C в течение 2 ч и, следовательно, имеющих твердость около 6 кН/мм². В отношении коррозионной стойкости химического никеля имеются многочисленные высказывания, отдающие предпочтение химическим покрытиям перед электролитическими. Некоторые конструкторы, подкрепленные этими высказываниями, согласились на антикоррозионную защиту стальных изделий химическим никелем толщиной 2 – 3 мкм. Однако такое покрытие не защищает от коррозии грубо обработанную поверхность стали.